

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

ЯКОВЛЕВ ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 544.016:537.31:539.2

ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ НА ОСНОВІ  
ОЛІГООКСИАЛКІЛЕНГЛІКОЛІВ І КАРБОНАНОТРУБОК

01.04.19 – фізика полімерів

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:  
доктор фізико-математичних наук,  
професор  
Клепко Валерій Володимирович

Київ – 2015

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ I ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	10
1.1. Теоретичні підходи для описання перколяційного переходу .....	10
1.1.1. Перколяційна модель.....	10
1.1.2. Структура перколяційного кластера.....	11
1.2. Особливості перколяційного переходу в наповнених полімерних системах .....	15
1.2.1. Вплив морфології наповнювача на перколяцію.....	15
1.2.2. Вплив агрегації наповнювача на поріг перколяції системи.....	16
1.2.3. Перколяційний перехід в системах з виключеним об'ємом.....	17
1.2.4. Вплив методу приготування композитів на перколяційну поведінку.....	20
1.3. Властивості наповнених полімерів в області перколяційного переходу .....	27
1.3.1. Електричні та діелектричні властивості.....	27
1.3.2. Механічні властивості.....	33
1.3.3. Теплопровідність.....	34
РОЗДІЛ II ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	37
2.1. Об'єкти дослідження .....	37
2.1.1. Вихідні речовини.....	37
2.1.2 Приготування зразків.....	40
2.2. Методи дослідження .....	41
2.2.1 Вимірювання діелектричних властивостей.....	41
2.2.2. Ширококутове розсіювання рентгенівських променів.....	46
2.2.3. Оптична мікроскопія.....	48
2.3. Методика розрахунку похибок.....	48
РОЗДІЛ III ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ ЯВИЩ В ОЛІГООКСИАЛКІЛЕНГЛІКОЛЯХ НАПОВНЕНИХ КНТ .....	51
3.1. Дослідження перколяційних властивостей в системах на основі матриці ПЕГ-400 та КНТ .....	51
3.1.1. Дослідження електричної перколяції в системі ПЕГ-400/КНТ.....	51

3.1.2. Вплив неорганічної солі $\text{LiClO}_4$ на перколяційну поведінку системи ПЕГ-400/КНТ.....	56
3.1.3. Дослідження впливу модифікованих нанотрубок на перколяційні властивості систем ПЕГ-400/нанотрубки.....	60
3.1.4. Вплив умов змішування на перколяційну поведінку систем ПЕГ-400/КНТ...	64
3.2. Дослідження електрофізичних властивостей систем ППГ-425/КНТ .....	69
3.2.1. Перколяційна поведінка системи ППГ-425/КНТ. ....	69
3.2.2. Провідність та діелектрична проникність при змінному струмі для системи ППГ-425/КНТ. ....	72
3.2.3. Особливості релаксаційних процесів в системі ППГ-425/КНТ поблизу порогу перколяції.....	75
3.2.4. Вплив неорганічної солі $\text{LiClO}_4$ на перколяційну поведінку систем ППГ-425/КНТ. ....	86
3.2.5. Вплив шаруватих силікатів на перколяційні властивості систем ППГ-425/КНТ.....	88
3.2.6. Електрична та оптична перколяція в системі ППГ-425/КНТ.....	95
3.3. Дослідження перколяційних властивостей в системах на основі ПЕГ-10000 та КНТ .....	100
3.3.1. Дослідження електричної перколяції в системі ПЕГ-10000/КНТ.....	100
3.3.2. Вплив температури на електричну перколяцію в системі ПЕГ-10000/КНТ ...	102
3.3.3. Дослідження впливу методу змішування в розчині на перколяційну поведінку систем ПЕГ-10000/КНТ. ....	107
3.3.4. Вплив неорганічної солі $\text{LiClO}_4$ на перколяційну поведінку системи ПЕГ-10000/КНТ .....	112
3.4 Порівняння особливостей перколяційних явищ в олігоалкіленгліколевих матрицях. Модельні розрахунки .....	118
3.4.1. Перколяційні властивості систем на основі ПЕГ-400, ППГ-425 та ПЕГ-10000	118
3.4.2. Модельні розрахунки.....	122
ВИСНОВКИ.....	128
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	130

## СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ПЕГ – поліетиленгліколь

ППГ – поліпропіленгліколь

ЛП – лапоніт

ОЛП – органомодифікований лапоніт

КНТ – карбонанотрубки

ПАР – поверхнево-активна речовина

ДРС – діелектрична релаксаційна спектроскопія

ШКРР - ширококутове розсіювання рентгенівських променів

ОМ – оптична мікроскопія

% - масові відсотки

$\phi$  – концентрація карбонанотрубок в об'ємних частках

$\phi_c$  – критична концентрація вуглецевих нанотрубок (поріг перколяції)

$\sigma_{DC}$  – об'ємна електропровідність при постійному струмі

$t$  – критичний індекс провідності ( $\phi > \phi_c$ )

$s$  – критичний індекс провідності ( $\phi < \phi_c$ )

## ВСТУП

Одним із найбільш перспективних напрямків розвитку сучасної науки є нанотехнологія. Нанотехнологія це процес одержання матеріалів, які складаються з наночастинок, наприклад, нанокомпозитів. Нанокомпозити на основі полімерів відрізняються від звичайних полімерних композитів покращеними функціональними характеристиками, зокрема, меншою вагою і при цьому більшою зносостійкістю та ударною міцністю, високим опором до дій агресивних середовищ, що дозволяє використовувати їх, у тому числі, в аерокосмічних та військових розробках.

Головна вимога для створення матеріалів з необхідними властивостями полягає в повній спорідненості матеріалу матриці і частинок наповнювача. Оскільки в нанокомпозитах наночастинок взаємодіють з полімерною матрицею не на макрорівні, а на молекулярному рівні, то наслідком такої взаємодії є висока адгезія між матрицею і частинками наповнювача в полімерних нанокомпозитах. Однак, не менш важливим фактором при отриманні нанокомпозитів є розподіл наночастинок в матриці. Характер структурної організації таких систем залежить як від природи самих наночастинок, так і від способу їх введення. Але дослідження кластероутворення в наностистемах часто є нетривіальною задачею, тому що ефекти можуть проявлятися при гранично низьких концентраціях наночастинок. Таким чином, виробництво новітніх матеріалів з заданими або регульованими функціональними характеристиками робить актуальним проведення детальних наукових досліджень в області нанотехнологій.

**Актуальність теми.** Завдяки швидкому зростанню потреб сучасної науки та техніки в нових матеріалах останнім часом велика увага дослідників приділяється вивченню полімерних нанокомпозитів. Особливе місце серед нанокомпозитів посідають системи, в яких «підсилюючим» компонентом є карбонанотрубки. Це пов'язано як з унікальними фізичними характеристиками карбонанотрубок: висока міцність, електропровідність та

теплопровідність, так і з анізотрією їх форми. Завдяки анізотрії форми нанотрубок, різка зміна властивостей в таких композитах відбувається вже при дуже невеликих концентраціях наповнювача  $\sim 0,1\%$  і зв'язано з формуванням перколяційного кластера. Оскільки формування перколяційного кластера відбувається у вузькому діапазоні концентрацій наповнювача, наповнення матриці необхідно проводити з малим кроком зміни вмісту нанотрубок, забезпечуючи при цьому однаковий характер їхній розподілення в усіх системах. Проте, використання традиційних полімерів та методик приготування композитів на їх основі значно ускладнює отримання потрібних систем. Тому, для дослідження явища перколяції доцільно використовувати олігомерні матриці, а також методики чутливі до змін фізичних параметрів при невеликих відмінностях у складі системи.

Добре вивченими олігомерами, зокрема широко використовуються для створення поліелектролітів та поліуретанів та ін., є олігооксиалкіленгліколі, такі як поліетиленгліколь (ПЕГ) та поліпропіленгліколь (ППГ). Однак на сьогодні дослідження перколяційної поведінки в системах ПЕГ, ППГ наповнених КНТ майже відсутні. Проте, такі матриці дозволяють створювати системи з добре відтворюваними властивостями та впливати на характер розподілу КНТ шляхом зміни умов змішування або введенням третього компонента. Це дозволяє відслідковувати вплив різних факторів на структуру перколяційного кластера, шляхом аналізу експериментальних даних в рамках теорії перколяції. Отримання даних щодо контролю структури перколяційного кластера та, відповідно, властивостей в системах наповнених нанотрубками відкриває перспективи для створення матеріалів з прогнозованими характеристиками, що є актуальним для сучасних нанотехнологій.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана у відділі фізики полімерів у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України в межах тем: № держреєстрації 0106U000013 „Розвиток хімії та фізикохімії функціональних полімерів і полімерних систем” (2007-2011 рр.), № держреєстрації 0110U007661

"Особливості структурної організації та переносу заряду в нанокompозитних полімерних електролітах" (2011-2014 рр.).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи було встановлення особливостей перколяційного переходу в системах на основі поліетиленгліколю та поліпропіленгліколю наповнених карбонанотрубками.

У відповідності до мети роботи були поставлені такі *задачі дослідження*:

- дослідити залежність провідності від вмісту нанотрубок в системах типу ПЕГ/КНТ та ППГ/КНТ;
- провести аналіз концентраційних залежностей провідності за допомогою перколяційних моделей;
- вивчити вплив кристалічності олігооксиалкіленгліколів на особливості формування перколяційного кластера;
- дослідити вплив методу диспергування карбонанотрубок на особливості перколяційної поведінки в матриці ПЕГ-400;
- дослідити вплив температури на електропровідність в системі ПЕГ-10000/карбонанотрубки;
- дослідити вплив модифікаторів на особливості диспергування нанотрубок в олігооксиалкіленгліколієвій матриці, електропровідність та перколяційні властивості.

*Об'єкт дослідження* – явище перколяції в полімерних нанокompозитах.

*Предмет дослідження* – процеси формування перколяційного кластера та властивості систем на основі олігогліколів та карбонанотрубок в області перколяційного переходу.

**Методи дослідження.** Діелектрична релаксаційна спектроскопія, оптична мікроскопія, ширококутове розсіювання рентгенівських променів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Запропоновано методіку дослідження перколяційних процесів в олігогліколях наповнених електропровідними наповнювачами. Встановлено, що в системах типу олігоетиленгліколь/карбонанотрубки поріг перколяції спостерігається при

наднизьких концентраціях наповнювача ( $\sim 0,002$  об'ємних частки), що пов'язано з анізотрією нанотрубок. Вперше показано, що для олігогліколів різної хімічної природи, але однакової в'язкості та спорідненості з нанонаповнювачем, значення порогу перколяції є сталим. Вперше показано, що морфологічні зміни в полімерних матрицях можуть приводити до різкого зменшення порогу перколяції. Показано, що незалежно від типу матриці умов приготування та температури перколяційний перехід в олігооксиалкленгліколієвих матрицях наповнених нанотрубками описується в рамках скейлінгового підходу. Встановлено, що відмінність критичних показників скейлінгових рівнянь від індексів передбачених теорією критичної перколяції пов'язаний з нестатистичним розподілом нанонаповнювача в матриці. Вперше запропоновані структурні моделі для описання особливостей формування перколяційного кластера КНТ в кристалічних полімерах та в системах з високою йонною провідністю. Показано, що введення модифікаторів може різко змінювати властивості системи олігогліколь/КНТ, що є важливим при розробці технологій для створення наноматеріалів з регулюємими функціональними властивостями.

**Практичне значення одержаних результатів** Запропонована методика аналізу електрофізичних властивостей є ефективною у виявленні особливостей перколяційних переходів в електропровідних нанокомпозитах. Одержані в роботі перколяційні параметри для олігогліколевих систем наповнених карбонанотрубками можуть бути використані при створенні нанокомпозитів на основі поліуретанів, розробці сенсорів, електростатичних покриттів, тощо. Запропоновані структурні моделі формування перколяційного кластера, а також виявлені закономірності перколяційного переходу мають фундаментальне значення та можуть бути використані при розробці технологій створення матеріалів із заданими функціональними властивостями.

**Особистий внесок здобувача.** У процесі наукового дослідження дисертант брав участь у всіх основних його етапах. А саме: проаналізував літературні дані за темою дослідження, здійснив підготовку зразків для



дослідження, особисто виконав всі вимірювання та провів обробку їх результатів. Також дисертант брав участь в аналізі та формулюванні висновків за результатами дослідження, підготовці матеріалів до опублікування. Постановка задач дослідження та обговорення результатів проведено спільно з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Клепком В.В. У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації результатів брали участь співробітники Інституту хімії високомолекулярних сполук (ІХВС) НАН України: к.х.н. Гомза Ю.П. та к.ф.-м.н. Несін С.Д. (рентгенографічні дослідження) та Миколаївського національного університету (МНУ) ім. В.О. Сухомлинського к.ф.-м.н. Лисенков Е.А.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційного дослідження були представлені на всеукраїнських та міжнародних наукових та науково-практичних конференціях: Третя Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання” (Харків, 2011), XIII Всеукраїнська науково-методична конференція “Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовка фахівців у цій галузі” (Миколаїв, 2011), 9th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-9) (Kyiv, 2012), VII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (Київ, 2012), IV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures (ICPTTFN-XIV) (Ivano-Frankivsk, 2013), VI International Conference “Modern problems of physical chemistry” (Donetsk, 2013), XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, 2013).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 13 друкованих наукових працях: 6 статтях в наукових фахових журналах та 7 тезах доповідей на українських і міжнародних конференціях.

**Обсяг і структура роботи.** Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 147 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів, містить 73 рисунки та 13 таблиць.

## РОЗДІЛ I ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Теоретичні підходи для описання перколяційного переходу

1.1.1. Перколяційна модель. Найпростіше представлення перколяції можливо здійснити на прикладі регулярних об'єктів, таких як кубічна решітка. При цьому виділяють задачу вузлів та зв'язків. В задачі вузлів на решітці вузли можуть бути випадковим чином видалені або додані. Сусідні вузли решітки формують групи або кластери, розміри та кількість яких збільшується при зростанні кількості зайнятих вузлів. При досягненні певної концентрації зайнятих вузлів утворюється кластер (перколяційний кластер), який проходить через всю решітку. Подальше зростання кількості зайнятих вузлів веде до приєднання окремих кластерів до перколяційного. Приймаючи, що зайнятий вузол – провідник, а вільний – діелектрик, можна дослідити характер зміни провідності решітки, як функції концентрації зайнятих вузлів. Провідність решітки в області перколяційного переходу може бути виражена наступними співвідношеннями [1]:

$$\sigma(\phi) \propto (\phi - \phi_c)^t \text{ для } \phi > \phi_c, \quad (1.1)$$

$$\sigma(\phi) \propto (\phi_c - \phi)^{-s} \text{ для } \phi < \phi_c, \quad (1.2)$$

де  $\sigma(\phi)$  — провідність при концентрації  $\phi$ ,  $\phi_c$  — поріг перколяції,  $s$  та  $t$  — критичні індекси провідності. Критичні індекси залежать від розмірності системи. Для статистичного розподілу частинок в тривимірному просторі індекси провідності дорівнюють  $s=0,73$  та  $t=2$ , в двовимірному  $s=1,3$  та  $t=1,3$  [2, 3]. Окрім решіток перколяційна модель дозволяє описати також провідність багатьох наповнених систем в області перколяційного переходу. Важливо зазначити, що для наповнених систем модель коректно працює, коли провідність матриці набагато нижча провідності наповнювача. На рис. 1.1 представлено типовий вигляд залежностей  $\sigma(\phi)$  до та після порогу перколяції.

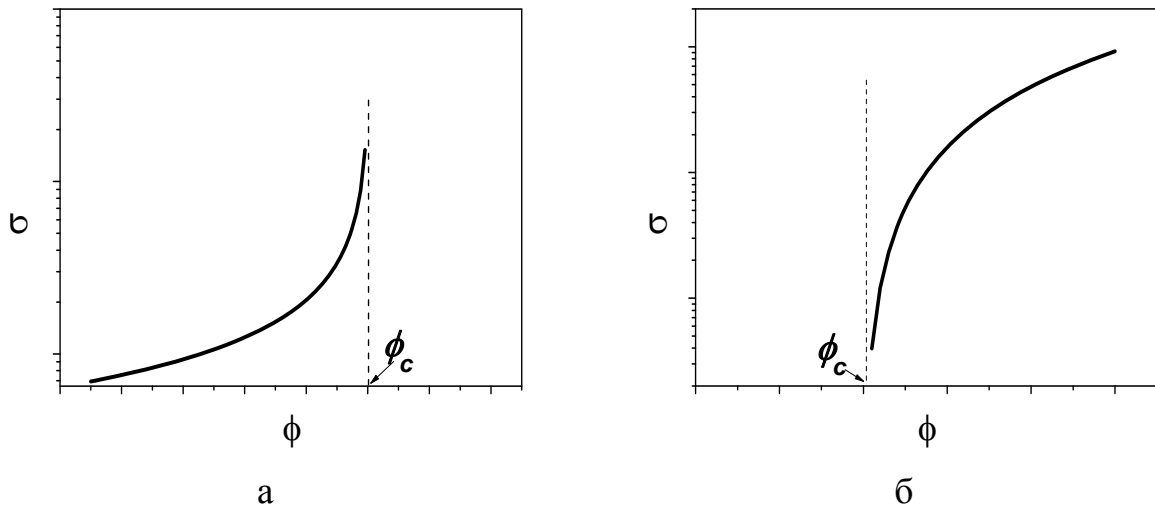


Рис. 1.1. Типовий вигляд кривих  $\sigma(\phi)$  до (а), та після (б) порогу перколяції.

1.1.2. Структура перколяційного кластера. В реальних системах перколяційна поведінка суттєво відрізняється від ідеалізованих «решіткових» моделей. Так Де Жен [4] для описання особливостей поблизу перколяційного переходу в полімерних гелях запропонував модель згідно якої значна частина нескінченного кластера складається із вільно звисаючих ланцюгів, які приєднані до нього лише одним кінцем. Згідно такої моделі для електропровідності в перколяційному кластері виділяють «скелет» та «мертві кінці». Електричний струм тече лише через «скелет» кластера. Згідно моделі Де Жена «скелет» перколяційного кластера можна представити у вигляді неправильної одножильної решітки з періодом, що дорівнює радіусу кореляції  $\xi$  (рис. 1.2).

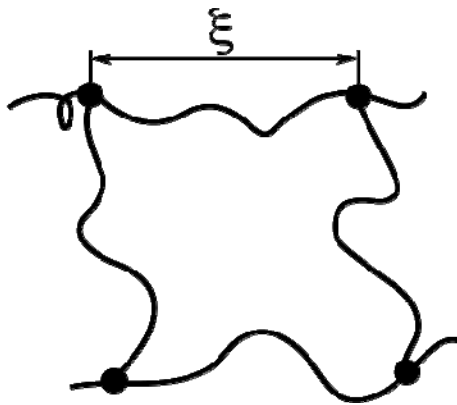


Рис.1.2. Модель «скелета» перколяційного кластера

Радіус кореляції  $\xi$  поблизу порогу перколяції описується як:

$$\xi \propto |\phi - \phi_c|^{-\nu}, \quad (1.3)$$

де  $\nu$  – критичний індекс ( $D=3$ ,  $\nu=0,88$ ) [5, 6]. Провідність такої решітки можна записати як:

$$\sigma(\phi) \propto (\phi - \phi_c)^{-\nu(D-2)+1}, \quad (1.4)$$

де  $D$  – вимірність простору. Тобто критичний індекс провідності задається виразом  $t = \nu(D-2)+1$ . Для тривимірного простору модель Де Жена передбачає, що критичний індекс провідності  $t = 1,88$ , що є близьким до значень критичних індексів отриманих в результаті комп'ютерних симуляцій та в експериментальних роботах. Проте, для двовимірного випадку модель дає значення  $t = 1$ , що не узгоджується з модельними та експериментальними даними.

В роботах Стенлі [7] було запропоновано модель, яка точніше відображає структуру перколяційного кластера ніж модель Де Жена і відома в літературі як модель “зв’язків, вузлів та крапель” (“links-nods-blobs model”). Згідно даної моделі «скелет» перколяційного кластера складається з одножилних зв’язків та крапель з декількома дублюючими каналами. Хоча, складність моделі не дозволяє зв’язати критичний індекс провідності з іншими індексами, її використання дозволяє отримати деякі точні співвідношення для топології «скелета» перколяційного кластера.

Встановлення скейлінгових відношень між критичними індексами дозволяє отримати чіткіше розуміння структури перколяційного кластера. Однак, точне співвідношення між відомими критичними індексами та індексом провідності на сьогодні залишається відкритим питанням. З іншого боку, в дослідженнях Александра та Орбаха [8] проблеми переносу на фракталах за допомогою формалізму фрактонної розмірності, було висунуто гіпотезу, що для перколяційного кластера така розмірність не буде залежати від розмірності простору і дорівнюватиме  $4/3$ . Пов’язавши процес дифузії з

електропровідністю, автори записали для критичного індексу наступне рівняння:

$$t = \frac{1}{2}[(3D - 4)\nu - \beta], \quad (1.5)$$

де  $\beta$  – критичний індекс параметра порядку. Важливо відмітити, що згідно рівняння (1.5) значення критичного індексу для двовимірних систем ( $D=2$ ,  $\nu=4/3$   $\beta=5/36$ )  $t=1,26$ , для тривимірних ( $D=3$ ,  $\nu=0,88$   $\beta=0,42$ )  $t=1,99$ , що добре узгоджуються з експериментальними даними та результатами комп'ютерного моделювання.

Як показують результати досліджень [9] в деяких випадках перколяція може бути багатоступінчатою. Так, перколяційний кластер нижчого рівня може бути сформований в межах перколяційного кластера вищого рівня. Схематично система з подвійною перколяцією представлена на рис. 1.3.

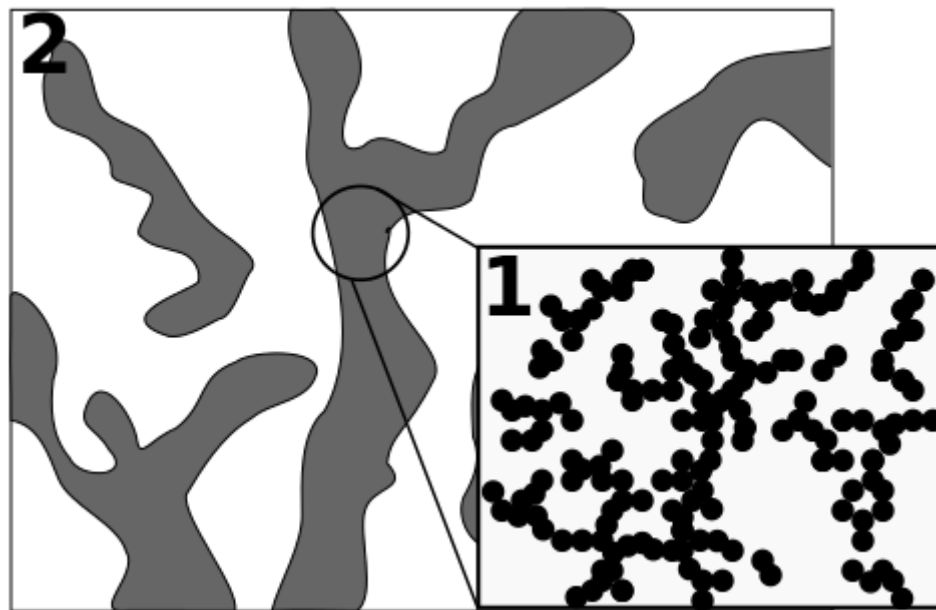


Рис. 1.3. Схематичне представлення системи з подвійною перколяцією (цифрами позначено рівень перколяційного кластера).

Зокрема, випадок багаторівневої перколяції розглядається в роботі Левона [10]. Для описання  $\sigma(\phi)$  пропонується наступне рівняння:

$$\sigma_{DC}(\phi) \propto (\phi_1 - \phi_{c_1})^{t_1} \cdot (\phi_2 - \phi_{c_2})^{t_2} \cdot \dots \cdot (\phi_n - \phi_{c_n})^{t_n}, \quad (1.6)$$

де  $n$  — рівень перколяції. Ефективний критичний індекс у випадку  $n$ -рівневої перколяції буде виражатися як  $t_{ef.} = nt$ , де  $t$  — критичний індекс провідності.

1.1.3. Моделі ефективного середовища. Моделі в рамках теорії ефективного середовища описують макроскопічні властивості системи з декількох компонентів шляхом усереднення їх властивостей. Проте, більшість таких моделей (окрім підходу Бруггемана) не передбачають перколяційного переходу. Підхід Бруггемана описує провідність системи  $\sigma_{DC}(\phi)$ , що складається із статистично розподілених сферичних включень з провідністю  $\sigma_n$  в середовищі з провідністю  $\sigma_m$  концентрація включень  $\phi$ . Кожна нова частинка розглядається як включення в однорідному середовищі з ефективною провідністю. Згідно цього провідність бінарної системи як функція концентрації запишеться як:

$$(1 - \phi) \cdot \frac{\sigma_m - \sigma_{DC}(\phi)}{\sigma_m + 2\sigma_{DC}(\phi)} + \phi \cdot \frac{\sigma_n - \sigma_{DC}(\phi)}{\sigma_n + 2\sigma_{DC}(\phi)} = 0. \quad (1.7)$$

Рівняння (1.7) дозволяє описувати провідність наповнених систем в області малих концентрації та частково системи з порогом перколяції  $\phi_c = 1/3$ . Окрім цього рівняння дозволяє правильно оцінювати провідність систем в яких  $\sigma_n \approx \sigma_m$ . Проте, підхід Бруггемана не дозволяє правильно описувати ділянку в області перколяційного переходу в багатьох наповнених системах.

Маклахлан [11–15] запропонував рівняння, яке узагальнює рівняння критичної перколяції та рівняння Бруггемана:

$$(1 - \phi) \cdot \frac{\sigma_m^{1/s^*} - \sigma_{DC}^{1/s^*}(\phi)}{\sigma_m^{1/s^*} + A\sigma_{DC}^{1/s^*}(\phi)} + \phi \cdot \frac{\sigma_n^{1/t^*} - \sigma_{DC}^{1/t^*}(\phi)}{\sigma_n^{1/t^*} + A\sigma_{DC}^{1/t^*}(\phi)} = 0, \quad (1.8)$$

де  $A = (1 - \phi_c) / \phi_c$ ,  $\phi_c$  — поріг перколяції,  $s^*$ ,  $t^*$  — критичні показники. Рівняння (1.8) при  $\phi_c = 1/3$ ,  $s^* = t^* = 1$  перетворюється в рівняння (1.7), а при  $0 < \phi_c < 1$ , ( $\sigma_n \rightarrow \infty$  або  $\sigma_m = 0$ ) спрощується до рівнянь (1.1) та (1.2). Підхід Маклахлана дозволяє коректно описувати також системи, в яких відбувається перколяційний перехід, проте  $\sigma_n > \sigma_m$  (не  $\sigma_n \gg \sigma_m$ ), тобто не можуть бути коректно описані ні в рамках перколяційної моделі ні за допомогою підходу Бруггемана.

## 1.2. Особливості перколяційного переходу в наповнених полімерних системах

Вивченню впливу різних факторів на концентрацію перколяційного переходу присвячено роботи багатьох дослідників [16-83]. Зокрема вивчається вплив морфології наповнювача, характеру його розподілу в матриці, процеси агрегації, умови приготування, тощо.

1.2.1. Вплив морфології наповнювача на перколяцію. В багатьох експериментальних роботах, де досліджувались системи, наповнені анізометричними частинками (карбонанотрубки, карбонові або металеві волокна, графен) поріг перколяції був меншим ніж в системах з ізометричними частинками. Так в системах, наповнених ізометричними частинками, пороги електричної перколяції знаходяться в межах  $3 \div 25\%$  [16–19], в цей час як для випадку анізометричних частинок (карбонанотрубки) типові пороги перколяції становлять  $0,1 \div 5\%$  [20–23].

В роботі [24] була запропонована формула для розрахунку порогу перколяції в системах із статистично розподіленими анізометричними частинками:

$$\phi_c = 1 - \exp \left( - \frac{\langle V_{ex} \rangle \left[ \frac{\pi}{4} d^2 l + \frac{\pi}{6} d^3 \right]}{\left[ \frac{4\pi}{3} d^3 + 2\pi d^2 l + \frac{\pi}{2} dl^2 \right]} \right), \quad (1.9)$$

де  $l$  та  $d$  – довжина та діаметр частинок, відповідно,  $\langle V_{ex} \rangle$  – виключений об'єм частинок (для стрижнеподібних  $\langle V_{ex} \rangle = 1,4$ ). Зазвичай, для частинок з великим аспектним відношенням  $A \gg 1$  ( $A = \frac{l}{d}$ ) поріг перколяції наповненої системи визначається спрощеною формулою [20]:

$$\phi_c \approx \frac{0,6}{A}. \quad (1.10)$$

Проте, як показують багато чисельні експериментальні дослідження для реальних систем пороги перколяції можуть суттєво відрізнятись від результатів теоретичних розрахунків. Причинами цього можуть бути процеси

агрегації, наявність виключеного об'єму, зменшення ефективного аспектного відношення за рахунок наявності нерозбитих агрегатів, руйнування нанотрубок під час процесу виготовлення та орієнтування нанотрубок, тощо.

1.2.2. Вплив агрегації наповнювача на поріг перколяції системи. В матрицях з низькою в'язкістю значний вплив на формування перколяційного кластера мають ефекти вторинної агрегації. Як було показано в роботі Сочера [25], в системах з високою в'язкістю ефекти вторинної агрегації практично нівелюються і вдається досягнути кращого розділення нанотрубок, що може сприяти зменшенню порогу перколяції. Проте, в деяких випадках, значення порогу перколяції для систем з меншою в'язкістю були меншими, порівняно з відповідними значеннями для більш в'язких систем. У роботі Сандлера [26] в системі епоксидний полімер/карбонанотрубки (КНТ) було отримане значення перколяційного порогу 0,0025 %, яке менше за розрахункове 0,5 % для таких КНТ. Це пояснювалось використанням впорядковано вирощених нанотрубок, які менш переплетені між собою, що сприяло розподілу нанотрубок у матриці зі збереженням початкової морфології та сегрегацією нанотрубок. Подібно до цього, Баттісті та ін. [27] в системах ненасичений поліестер/КНТ отримали значення перколяційного порогу 0,026 %, що було значно меншим, ніж передбачала теорія при статистичному розподілі (0,96 %). Зменшення критичної концентрації пов'язувалось з процесами ре агрегації нанотрубок під час тверднення матриці.

В системі епоксидна смола/КНТ [28] спостерігались два перколяційних переходи. Перший, при меншій концентрації, виникав внаслідок флокуляції нанотрубок, другий, при більшій концентрації, відповідав їх статистичному розподілу.

Як показано в роботах [29, 30] ефект вторинної агрегації нанотрубок може приводити до різкого збільшення провідності при однаковій концентрації нанотрубок. Збільшення провідності відбувається за рахунок формування кластера вторинними агрегатами, в той час як в системі з первинними агрегатами провідність системи залишається на рівні полімерної матриці [29].



Окрім цього, значне зростання електропровідності викликав ефект відпалу полімерної матриці, що пов'язано зі збільшенням кількості контактів внаслідок агрегації частинок [31–33]. Найбільша зміна провідності відбувалась при концентраціях поблизу порогу перколяції, при концентраціях вищих за поріг перколяції реакрація наповнювача в добре розвиненому електропровідному кластері не вела до збільшення кількості контактів між частинками [31].

1.2.3. Перколяційний перехід в системах з виключеним об'ємом. Ефективне зменшення порогу перколяції може бути досягнуто також за рахунок створення об'єму, недоступного для частинок наповнювача (виключеного об'єму). В [9] при дослідженні систем поліетиленко-вінілацетат (ПЕВА)/технічний вуглець (ТВ), поліетилен високої густини (ПЕВГ)/ТВ та потрійної суміші ПЕВА/ПЕВГ/ТВ було встановлено, що поріг перколяції в потрійній системі найменший за рахунок локалізації частинок наповнювача в одній із полімерних фаз. У системах ацетонітрил-бутадієн-стирол (АБС)/КНТ (аспектне відношення КНТ  $A=300$ ) отримане значення порогу перколяції було 0,06 % об., що за розрахунками відповідає аспектному відношенню  $A=1000$  [34]. Таке зменшення порогу перколяції автори пов'язують з ефектом локалізації нанотрубок в одній з фаз блоккополімеру. Отже, для наповнених систем матрицею в яких виступають суміші несумісних полімерів або блоккополімери, може відбуватися локалізація частинок наповнювача в фазі матриці найбільш термодинамічно спорідненій з частинками наповнювача. Характер локалізації наповнювача в системах полімер1/полімер2/наповнювач або в блоккополімер/наповнювач можна зрозуміти, використовуючи параметр змочуваності [35]:

$$\omega_{\alpha} = \frac{\gamma_{\text{нап./фаза1}} - \gamma_{\text{нап./фаза2}}}{\gamma_{\text{фаза2/фаза1}}}, \quad (1.11)$$

де  $\gamma_{\text{нап./фаза1}}$ ,  $\gamma_{\text{нап./фаза2}}$  та  $\gamma_{\text{фаза2/фаза1}}$  – поверхневі енергії на границі фаз наповнювач/фаза1, наповнювач/фаза2 та фаза1/фаза2, відповідно,  $\omega_{\alpha}$  – коефіцієнт змочування. Якщо  $\omega_{\alpha} < -1$  – наповнювач локалізований переважно в фазі 1, якщо

$\omega_\alpha > 1$  – наповнювач знаходиться в фазі 2, якщо  $-1 \leq \omega_\alpha \leq 1$ , то наповнювач міститься на границі розподілу між фазами. Очевидно, в системах, де наповнювач розподілений між фазами, можна очікувати найменший поріг перколяції. Для випадку, коли обидві матриці пронизують всю систему, поріг електричної перколяції буде меншим при розподіленні частинок в матриці, яка займає менший об'єм в системі. Тобто, зменшення порогу перколяції відбувається, коли в матриці виникає виключений об'єм, куди не проникають частинки наповнювача. В сумішах полімерів та блоккополімерах виключений об'єм створюється за рахунок термодинамічних причин. Для таких систем характерне явище подвійної перколяції. Властивості системи при цьому можливо описати за допомогою рівняння (1.5).

Інший підхід для створення виключеного об'єму був запропонований в роботі [36], в якій дисперговані в стиролі нанотрубки змішувались з гранулами полістиролу під час полімеризації. Отримане в роботі значення перколяційного порогу було 0,045 % при розрахунковому 0,76 %. Таке зниження порогу перколяції пов'язувалось зі штучним створенням в полімерній матриці виключеного об'єму.

В роботі [37] досліджувалась перколяційна поведінка в системах з різним розподілом наповнювача: від повністю локалізованого на границях розподілу гранул до повністю розчиненого в матриці. Показано, що збільшення рівномірності розподілення електропровідних частинок в об'ємі матриці призводило до збільшення перколяційних порогів та зменшення провідності. В роботі [38] в системах АБС/технічний вуглець локалізація наповнювача між гранулами полімеру порівняно з повним розчиненням у об'ємі матриці приводила до зменшення величини порогу перколяції на 3 порядки.

Окрім цього, формування кристалічних областей в напівкристалічних полімерних матрицях може приводити до виштовхування частинок наповнювача в аморфну частину полімеру. В роботі [39] вивчались системи на основі полі-L-лактиду та нанотрубок. Встановлено, що для матриці з

високим ступенем кристалічності поріг перколяції складав  $\phi_c = 0,73\%$ , в той час як для аморфної матриці  $\phi_c = 0,96\%$ . В системах, де були використані матриці з різним ступенем кристалічності (ПЕ високої густини (висока ступінь кристалічності) та ПЕ низької густини (низька ступінь кристалічності)) поріг перколяції при наповненні частинками заліза становив  $\phi_c = 14,5\%$  та  $\phi_c = 17\%$ , відповідно [40].

Для пояснення цього ефекту в роботі [39] запропонована модель, яка представлена на рис. 1.4. Згідно цієї моделі, в аморфній матриці частинки наповнювача розподілені рівномірно по всьому об'єму (рис. 1.4 (а)), тоді як в кристалічній матриці локалізація нанотрубок відбувається переважно в аморфних прошарках на границі кристалітів (рис. 1.4 (б)).

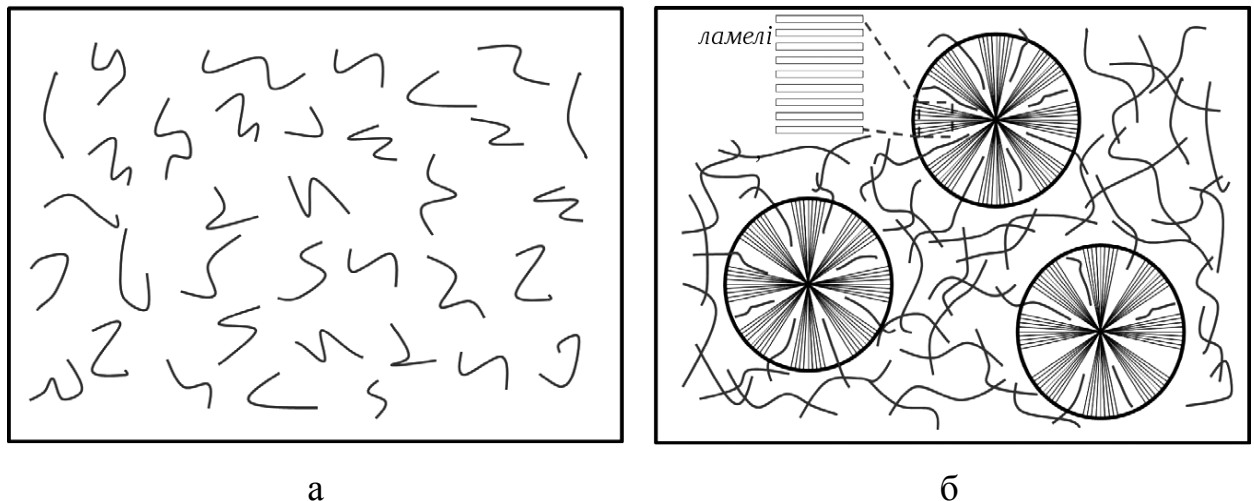


Рис. 1.4. Схематичне зображення аморфного наповненого полімеру (а) та кристалічного полімеру зі сформованими сферолітами (б) [39].

Проведений аналіз літературних даних показав, що одним з ключових факторів, який визначає положення порогу перколяції та властивості наповнених полімерів є розподіл наповнювача в матриці. В свою чергу, вибір певних умов приготування має вирішальний вплив на характер розподілу частинок, структуру їх агрегатів, процеси руйнування анізотричних частинок, тощо. Вибір оптимальних умов приготування дозволяє знизити поріг перколяції та отримати композити з покращеними характеристиками.

1.2.4. Вплив методу приготування композитів на перколяційну поведінку. Виділяють дві групи методів приготування: змішування в розплаві та в розчині. Змішування в розплаві розглядається як промисловий метод приготування завдяки можливості отримання великих кількостей композитів та приготування композитів нерозчинних полімерів. Змішування в розчині дозволяє ефективно руйнувати агрегати КНТ ультразвуковим методом в дисперсному середовищі з низькою в'язкістю. Зокрема, в [41] показано більш ефективне диспергування нанотрубок в полівінілденфториді (ПВДФ) при змішуванні в розчині порівняно зі змішуванням в розплаві. Окрім цього, наповнені сітчасті полімери отримують за допомогою *in situ* полімеризації, коли диспергація наповнювача відбувається в олігомері або його розчині.

В табл. 1.1, 1.2 представлені результати експериментальних досліджень перколяційного переходу в полімерах, наповнених карбонанотрубками та іншими вуглецевими наповнювачами. В цих таблицях системи впорядковані за зростанням порогу перколяції (експериментального), вказаний критичний індекс та наведені розрахункові пороги перколяції статистично розподілених анізотричних частинок наповнювача в об'ємі матриці. Об'ємні частки були перераховані в масові за формулою:

$$C = \left( \frac{1 - \phi}{\phi} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_n} + 1 \right)^{-1}, \quad (1.12)$$

де  $C$ ,  $\phi$  – масові та об'ємні частки, відповідно,  $\rho_m$ ,  $\rho_n$  – густина матриці та наповнювача, відповідно. Як видно з таблиць пороги перколяції для таких систем варіюються в широких межах в залежності від матриці, типу (аспектного відношення) наповнювача та методу приготування 0,14 ÷ 13,7 % для систем отриманих в розплаві та 0,1 ÷ 4,5 % для змішування з використанням розчинників. З таблиць видно, що змішування нанотрубок з  $A > 500$  як методом змішування в розплаві так і в розчині не дає можливості досягти теоретичних значень порогів перколяції. Це може бути пов'язане з процесами руйнування нанотрубок в процесі змішування і відповідного

зменшення аспектного відношення частинок. Тому для подібних нанотрубок необхідно підбирати оптимальні умови приготування.

Таблиця 1.1

Перколяційні властивості наповнених полімерів, виготовлених методом змішування в розплаві

змішування в розплаві						
№	Система		поріг перколяції (експ.), %	поріг перколяції (теор., за рів.1.9), %	критичний показник провідності, $t$	Джерело
	матриця	наповнювач (аспектне відн.)				
1.	ПЕТ	КНТ (150)	0,15	0,8	2,95	[20]
2.	АБС/ПА6	КНТ	0,15	—	1,5	[42]
3.	ПП	КНТ	0,44	—	—	[22]
4.	ПФС	ОШКНТ (1000)	0,45	0,12	2,03	[43]
5.	ПП	КНТ (2500)	0,74	0,048	3,05	[44]
6.	ПП	КНТ (150)	0,97	0,8	2,99	[45]
7.	ПП	КНТ (500)	1,0	0,24	2	[46]
8.	ПЕЕК	КНТ (150)	1,3	0,8	1,19	[47]
9.	ПС	КНТ (250)	2,0	0,48	—	[48]
10.	СЕБС	КНТ	2,7	—	2,2	[49]
11.	ПЕ	технічний вуглець	3,6	—	3,6	[9]
12.	ПЕ	КНТ (150)	5,0	0,8	1,85	[23]
13.	ПЕ	технічний вуглець	6,0	—	3,1	[50]
14.	PP/EPDM	КНТ (500)	13,7	0,12	4,5	[51]

Перколяційні властивості наповнених полімерів, виготовлених  
методом змішування в розчині

змішування в розчині						
№	Система		поріг перколяції (експ.), %	поріг перколяції (теор., за рів.1.9), %	критичний показник провідності, $t$	Джерело
	матриця	наповнювач (аспектне відн.)				
1.	Епоксидна смола	КНТ (2000)	0,1	0,06	—	[21]
2.	АБС	КНТ (150)	0,12	0,8	1,3	[34]
3.	ПС	КНТ (4000)	0,21	0,03	1,95	[52]
4.	ПС	КНТ (100)	0,24	1,2	2,87	[53]
5.	ПФА	КНТ (2000)	0,43	0,06	—	[54]
6.	МЕН PPV	КНТ (50)	0,5	2,4	1,11	[55]
7.	ПП	КНТ (500)	0,56	0,24	2	[46]
8.	ПММА	ПАНІ	0,6	—	1,3	[56]
9.	ПВС	КНТ (750)	0,675	0,16	1,73	[57]
10.	ПВДФ	КНТ (50)	0,77	2,4	—	[58]
11.	ПЕТ	КНТ (700)	0,9	0,17	2,2	[59]
12.	Нейлон66	КНТ (70)	1,28	1,71	2,24	[60]
13.	ПК	КНТ (2000)	1,82	0,06	1,57	[61]
14.	ПММА	КНТ (250)	4,0	0,48	—	[62]
15.	СЕБС	КНТ	4,5	—	2,2	[49]
16.	ПС	ВНК(5)	12,2	24,0	2,42	[53]

Окрім цього для більшості систем, приготованих змішуванням в розплаві пороги перколяції вищі за теоретичні. В цей час для систем

отриманих змішування в розчині пороги перколяції були близькими до передбачених для статистично розподілених стрижнеподібних частинок з відповідним аспектним відношенням, або меншими. Зменшення порогів перколяції в даному випадку узгоджується з уявленнями про вплив вторинної агрегації на поріг перколяції в системах з низькою в'язкістю.

Більш детальний аналіз впливу методу змішування на перколяційні властивості можна провести на прикладі робіт, в яких використовувались однотипні наповнювачі та матриці. В роботі [63] композити на основі поліетилентерефталат (ПЕТ) та КНТ отримувались змішуванням в розчині та розплаві. В системах, що були виготовлені в розчині кількість нерозбитих агрегатів нанотрубок була значно меншою, що сприяло зменшенню порогу перколяції. В роботі [46] досліджувались системи поліпропілен (ПП)/КНТ приготовані методами диспергації в розчині та розплаві. Пороги електричної перколяції становили 0,56 % та 1,0 % для зразків приготовані в розчині та розплаві, відповідно. Менші пороги перколяції пов'язані з кращим ступенем диспергації нанотрубок та ефективнішим руйнуванням агрегатів.

Подібний ефект спостерігався в роботі [21], де досліджувався вплив умов приготування на електричні властивості в системах епоксидна смола нанотрубки. Системи, що були приготовані методом механічного змішування в смолі показали присутність щільних недиспергованих агрегатів з порогом перколяції 0,4 %. Ультразвукова диспергація в ацетоні приводила до розпушення щільних агрегатів та зменшення порогу перколяції до 0,1 %. Проте в [49] для систем СЕБС/КНТ, що виготовлялись методами змішування в розплаві та розчиненням у хлороформі, спостерігався обернений ефект. Системи, виготовлені диспергацією в розплаві показали нижчий поріг перколяції 2,7 %, ніж виготовлені в розчині – 3 - 5 %. Збільшення порогу перколяції могло відбуватися внаслідок агортавання нанотрубок молекулами матриці під час диспергації в розчиннику.

Стан дисперсії нанотрубок та розпушеність їх агрегатів впливають на кінцеві властивості наповненої системи. Покращення ступеня розпушення

нанотрубок може досягатися за допомогою збільшення інтенсивності диспергації. Проте інтенсивна диспергація, зокрема ультразвукова, може призводити до руйнування нанотрубок зі зменшенням аспектного відношення та, відповідно, до збільшення порогу перколяції [45, 64, 65], що додатково ставить задачу пошуку оптимальних умов диспергації [66]. Ефективність диспергації нанотрубок буде залежати від ряду факторів таких, як морфологія початкових агрегатів [67], характер взаємодії частинок між собою та матрицею тощо. Для покращення ефективності диспергації нанотрубки модифікують хімічними або фізичними методами [68], зокрема додаванням в систему третього компонента [69].

При хімічному модифікуванні нанотрубок до їх поверхні ковалентно прищеплюються гідроксильні (-ОН), карбоксильні (-COOH) та інші функційні групи. Присутність таких груп покращує взаємодію з матрицею та полегшує процес диспергації наповнювача. Окрім цього з функційними групами можуть хімічно взаємодіяти ланцюги макромолекул, що приводить до хімічного вбудовування нанотрубок в полімерну матрицю. Недоліком такого методу є погіршення власної провідності нанотрубок. Так, в роботі [70] були досліджені системи з модифікованими та немодифікованими нанотрубками на основі матриці полівінілденфторид (ПВДФ). Показано збільшення порогу перколяції від 0,2 % до 0,5 % з використанням немодифікованих та модифікованих нанотрубок, відповідно. Для модифікованих нанотрубок разом зі збільшенням порогу перколяції також зменшувалась провідність композитів, що пов'язувалось з погіршенням електричних властивостей нанотрубок внаслідок хімічної модифікації поверхні. Також, в роботі [71] при дослідженні систем на основі полікарбонату (ПК) з модифікованими та немодифікованими КНТ було показано, що для систем з модифікованими нанотрубками поріг електричної перколяції збільшувався з 0,19 % до 0,3 %, а максимальна електропровідність зменшувалась втричі, порівняно з системами з немодифікованими нанотрубками. Погіршення властивостей було пов'язане зі зменшенням



власної провідності нанотрубок. Подібний результат спостерігався також в [72] для систем на основі епоксидної матриці та різних типів вуглецевих нанопоповнювачів. Зокрема, було показано збільшення критичної концентрації наповнення для модифікованих як двошарових, так і багатошарових нанотрубок, порівняно з немодифікованими. Збільшення порогу перколяції пов'язується зі зменшенням аспектного відношення модифікованих нанотрубок в процесі хімічної модифікації та виготовлення нанокомпозитів. В роботі [73] для систем епоксидна матриця/нанотрубки з модифікованими силаном нанотрубками розподілення модифікованих нанотрубок в матриці було значно кращим, проте електричні властивості не показали перколяційної поведінки з незначним зростанням провідності відносно рівня полімерної матриці. Модифікація нанотрубок в даному випадку приводила до огортання поверхні нанотрубок та перешкоджанню електричних контактів.

При модифікуванні нанотрубок фізичними методами на їх поверхню адсорбують молекули поверхнево-активної речовини (ПАР) [74], полімерні ланцюги [75] або частинки металів [76]. При такому способі модифікування вдається досягнути ефективного розділення агрегатів та рівномірного розподілу нанотрубок в об'ємі матриці. Властивості нанотрубок при цьому не змінюються, проте полімерна матриця може бути частково пластифікованою.

Використання полімеру для модифікації нанотрубок досліджувалось, зокрема, в роботі [77]. В даній роботі поліетиленгліколь (ПЕГ) був використаний для покращення сумісності лінійного поліетилену низької густини (ПЕНГ) з нанотрубками. Додавання ПЕГ різної молекулярної маси покращувало дисперсію нанотрубок та зменшувало пороги електричної перколяції.

Дослідження впливу адсорбованих частинок металу на перколяційну поведінку проводилось в роботі [78], з використанням системи поліпропілен/КНТ. Покриття нанотрубок частинками срібла приводило до зменшення порогу перколяції з 1,68 % об. до 0,38 % об. Результат

пояснювався кращим ступенем розподілу нанотрубок за рахунок зменшення електростатичної взаємодії, окрім цього, частинки срібла покращували контактну провідність між нанотрубками.

В роботі [79] композити ПП/КНТ, що були приготовані з додаванням поверхнево-активної речовини (ПАР), характеризувалися кращою дисперсією нанотрубок та вищою провідністю. В роботі [80] для систем силікон/нанотрубки відбувалось з додавання ПАР не дало бажаного ефекту. Так, хоча розподіл нанотрубок в системах з ПАР був більш рівномірним з меншою кількістю агрегатів, проте поріг перколяції був більший ніж в системах без ПАР, а рівні провідності меншими. Автори пов'язали результати роботи зі зменшенням ймовірності формування контактів рівномірно розподілених нанотрубок та з наявністю шару адсорбованих молекул ПАР на поверхні нанотрубок.

В роботах ряду дослідників показана ефективність введення третього компонента в дисперсне середовище [81–83]. В якості такого компонента можуть бути використані різні типи нанонаповнювачів, які на відміну від ПАР не погіршують властивості полімерної матриці. В роботі [82] спостерігалось значне покращення розділення агрегатів нанотрубок диспергованих в епоксидній смолі в присутності частинок  $TiO_2$ . Проте зі збільшенням вмісту оксиду титану в потрійних системах електропровідність суттєво знижувалась. Погіршення електричних властивостей пояснювалось тим, що на поверхні нанотрубок адсорбувались частинки оксиду титану, які перешкождали утворенню електричних контактів. З іншого боку, в роботі [74], де досліджувались електричні властивості систем епоксидна матриця/ОШКНТ/монтморилоніт додавання третього компонента покращувало розділення агрегатів нанотрубок та зменшувало поріг електричної перколяції з 0,05 % до 0,01 %.

В роботі [83] досліджувались перколяційні властивості систем на основі етилен-пропілендієнового каучука, КНТ з додаванням нанонаповнювачів технічного вуглецю (електропровідний) та голкоподібного силікату сапеоліту

(діелектричний). Незалежно від типу додаткового наповнювача динаміка формування перколяційного кластера значно прискорювалась за рахунок більш серггерованого розподілення частинок наповнювача. Але, як показали дослідники додавання нанонаповнювача призводило до погіршення рівномірності розподілення нанотрубок в об'ємі.

### 1.3. Властивості наповнених полімерів в області перколяційного переходу

1.3.1. Електричні та діелектричні властивості. Аналіз літературних даних (див. табл. 1.1 та 1.2) показує, що значення критичного індекса провідності (рів. 1.1) може значно відрізнятись від теоретичних. Так, для систем полі[2-метокси-5-(етилгексилокси)-1,4-феніленвінілен] (МЕН PPV)/КНТ значення критичного індексу становило  $t = 1,11$  [55]. Зниження індексу було пояснено процесами агрегації нанотрубок. В [47] при дослідженні електричних властивостей системи поліестерестеркетон/КНТ критичний індекс також мав значення менше за теоретичне і становив  $t = 1,19$ . Композити на основі епоксидної матриці та КНТ давали значення критичного індексу  $t = 1,2$  [26].

Автори відмічають, що зниження критичного індексу відбувається не за рахунок зниження розмірності системи, а внаслідок процесів агрегації нанотрубок. В роботі [84] Кілбрид та ін. отримали критичний індекс  $t = 1,36$  для системи ПВС/КНТ. Як можливе пояснення автори висунули припущення, що фрактальна розмірність перколяційного кластера для їх систем дорівнює 2. Окрім цього, як було показано в роботі [56] для систем ПММА/поліанілін зменшення критичного індексу може відбуватися внаслідок прояву механізму стрибкової провідності. Автори спостерігали збільшення значення критичного індексу провідності від  $t = 1,33$  до  $t = 1,99$  при зменшенні температури зразків від 300 °К до 10 °К.

Для дисперсії ксилен/технічний вуглець (carbon black) орієнтація частинок в електричному полі вела до утворення ланцюгоподібних структур та зменшення  $t$  до 1,0 [85]. Хан та ін. в [86] також проводили орієнтацію диспергованих КНТ в епоксидній смолі під дією електричного поля. Значення критичного індексу для таких систем становило  $t = 1,2$ .

З іншого боку, для системи ЕВА/технічний вуглець було отримане значення критичного індексу  $t = 0,8$ , що пов'язувалось з ефектом паралельних перколяцій за рахунок неомогенності наповненої системи в локальних масштабах [87].

Окрім значень критичного індексу  $t$ , що менші за універсальні, в ряді експериментальних робіт спостерігаються критичні індекси, що перевищують універсальне значення 2. Так, в [50] у системі ПЕВГ/технічний вуглець значення критичного індексу  $t = 3,1$ . Збільшення критичного індексу пояснювалось механізмом тунелювання. При цьому в [53] для систем сПС/КНТ значення  $t$  становило 2,71, що також було пов'язано з механізмом тунелювання.

В роботі Логакіса та ін. [88] для систем ПА/КНТ отримане значення критичного індексу становило  $t = 8,4$ . Збільшення значення  $t$  автори пояснювали ефектом покривання електропровідних частинок наповнювача полімерною матрицею, що приводило до зміни механізму провідності в перколяційному кластері. Для систем, де основним механізмом провідності в перколяційному кластері є тунелювання, між провідністю та вмістом наповнювача виконується пропорційність вигляду [88]:

$$\ln(\sigma) \propto \phi^{-1/3}. \quad (1.13)$$

В цей час в роботі [89] Джонер та ін. на основі комп'ютерної симуляції показали, що варіювання відстані між частинками при тунельному механізмі провідності може призводити до появи неуніверсальних значень критичного індексу, проте, як відмічається в роботі, універсальність може зберігатись у

вузьких, практично не доступних експериментально межах концентрацій відносно порогу перколяції.

У потрійних системах сПС/ПЕВГ/КНТ критичний індекс мав значення  $t = 2,8$ , в той час як для системи ПЕВГ/КНТ становив  $t = 2,2$  [90]. Збільшення критичного індексу пояснювалось ефектом подвійної перколяції, коли в матриці перколяційний кластер утворюється з іншого композиту, який несумісний з основною матрицею полімеру, і в якому електропровідні частинки утворили перколяційний кластер. Збільшення критичного індексу провідності при ефекті подвійної перколяції було показано також для систем ЕВА/ПЕВГ+технічний вуглець  $t = 3,6$  [9] та для систем ПК/САН+КНТ  $t = 3,18$  [91]. Збільшення критичного індексу передбачається рівнянням (1.5) для систем з багаторівневою перколяцією.

В роботі Деєпа та ін. [92], де вивчались системи ПВДФ/наночастинки срібла, значення критичного індексу провідності було  $s = 0,459$ . В системах ПВДФ/КНТ значення критичного індексу було  $s = 0,85$  [93]. Для систем епоксидна матриця/КНТ були отримані значення  $s = 3,26$  та  $5,51$  для методу температурного та мікрохвильового отвердження матриці, відповідно [94]. Авторами роботи відмічається, що більше значення критичного індексу відповідає більш однорідному розподіленню нанотрубок в матриці.

Вивчення перколяційної поведінки до порогу перколяції в наповнених полімерах найбільш часто здійснюється при дослідженні діелектричної проникності. Діелектрична проникність (статична) системи, як функція концентрації записується також у вигляді скейлінгового співвідношення, яке має вигляд [95]:

$$\varepsilon(\phi) \propto |\phi_c - \phi|^{-s}. \quad (1.14)$$

Як видно з рівняння (1.13) найбільше значення діелектрична проникність наповненої системи має саме в околі порогу перколяції в наповненій системі. Зміна значень діелектричної проникності до порогу перколяції пояснюється зміною електричної ємності мікроконденсаторів,

“обкладками” яких є кластери з частинок наповнювача, що збільшують розмір до порогу перколяції та зменшують після. Проте, в наповнених полімерах спостерігається поведінка, що відмінна від передбаченої теорією. Зокрема, критичний індекс  $s$  може мати значення, що відмінні від теоретичного 0,73. В роботі Лі та ін. [96] для систем ПВДФ/волокна з нержавіючої сталі було отримане значення  $s = 0,36$ .

Зменшення критичного індексу, згідно з авторами, характерне для систем з анізотричними наповнювачами. В [97] в системах ПП/відновлений оксид графену  $s = 0,74$ , що є досить близьким до передбаченого теорією (0,7). Для систем ПВДФ/КНТ (різних АВ) критичні індекси лежали в межах  $s = 0,2681 \div 1,7948$  і залежали від аспектного відношення нанотрубок [58]. Для систем ПП/КНТ значення критичного індексу становило 0,2 [98]. Зменшення критичного індексу пов'язувалось з застосуванням як наповнювача нанотрубок (анізотричних частинок). В роботі Чена та ін. [99] для системи ПВДФ/технічний вуглець значення індексу було 0,53.

Рівняння 1.14 передбачає симетричний вигляд залежності  $\varepsilon(\phi)$  відносно порогу перколяції. Проте, в ряді експериментальних робіт залежність може відрізнитись від очікуваної. Можливий вигляд відповідності експериментальних даних скейлінговому рівнянню представлений на рис. 1.5. Відмінність від поведінки, передбаченої теорією, проявляється після порогу перколяції, коли значення діелектричної проникності не зменшується зі зростанням концентрації, а залишається постійним або збільшується. Відповідність теоретичній поведінці в системах з різними матрицями показана в роботах [49, 93, 99–101], невідповідність – в роботах [38, 95–97].

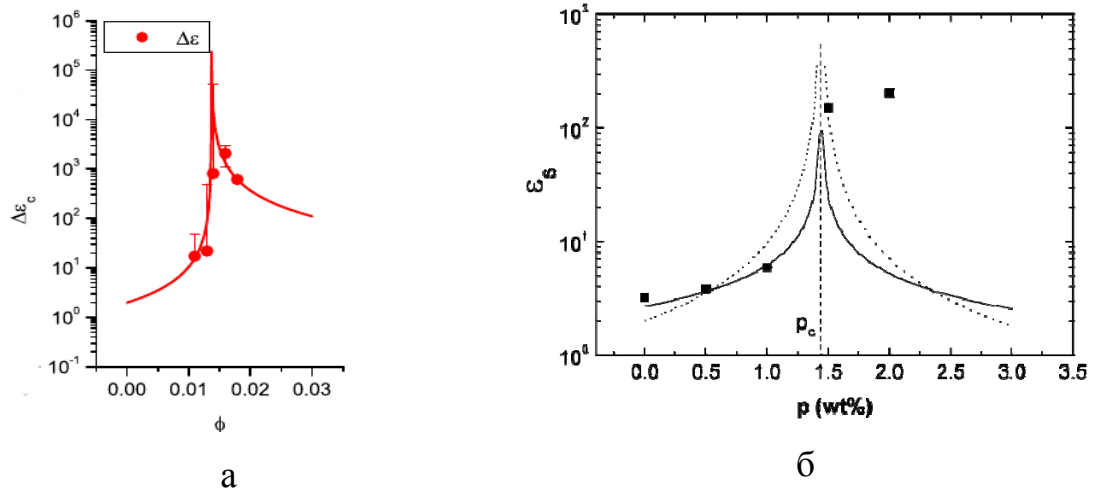


Рис. 1.5. Залежність діелектричної проникності від концентрації: а) за рівнянням 1.13 [49], б) з відхиленням після порогу перколяції [95].

В роботі [87] відхилення поведінки діелектричної проникності поблизу порогу перколяції пояснювалось розподілом порогів перколяції за рахунок локальних неоднорідностей, що може пояснювати присутність великої кількості мікроконденсаторів після порогу перколяції, як зазначалось у [95].

Властивості наповнених полімерів біля порогу перколяції, досліджених при змінному струмі в спектрі частот, також мають ряд особливостей. Спектри дійсної частини діелектричної проникності та електропровідності при постійному струмі демонструють степеневу залежність від частоти. Тому справедливі формули:

$$\sigma(\omega) \propto \omega^x, \quad (1.15)$$

$$\varepsilon(\omega) \propto \omega^{-y}, \quad (1.16)$$

де між степеневими показниками  $x$  та  $y$  справедливе відношення  $x + y = 1$ . Між степеневими показниками  $x$  та  $y$  та критичними індексами  $t$  та  $s$  існують співвідношення:

$$x = \frac{t}{t+s}, \quad (1.17)$$

$$y = \frac{s}{t+s}. \quad (1.18)$$

Іншою особливістю поведінки системи поблизу порогу перколяції є зміна характеру спектрів провідності. На рисунку 1.6 показаний типовий для систем з перколяційним процесом спектр електропровідності при змінному струмі.

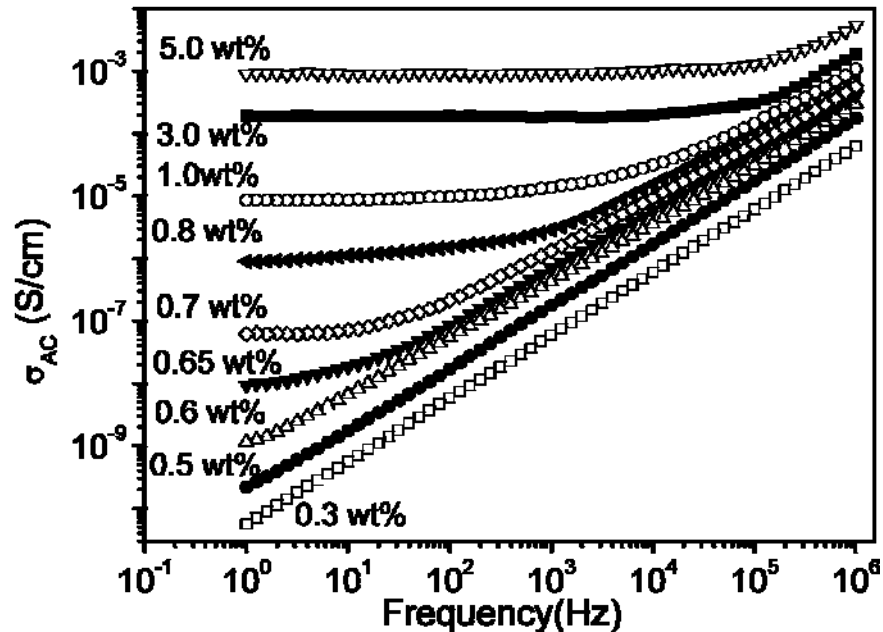


Рис. 1.6. Частотна залежність провідності при змінному струмі  $\sigma_{AC}$  для системи ПВС/КНТ [57].

В роботі Жанга та ін. [57] для систем полівінілового спирту/КНТ поріг перколяції знаходився на рівні 0,65 % КНТ. Як видно з рисунку 1.6, при концентраціях до порогу перколяції (0,3 ÷ 0,6 %) провідність  $\sigma_{AC}$  демонструє степеневу залежність від частоти в усьому частотному діапазоні обладнання. Починаючи з порогу перколяції (0,65 %) та на більш високих концентраціях, спостерігається низькочастотне “плато”, де  $\sigma_{AC}$  не залежить від частоти. Електропровідність на змінному струмі визначається рівнянням:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^n, \quad (1.19)$$

де  $\sigma_{DC}$  — провідність при постійному струмі,  $A$  — константа,  $n$  — степеневий показник ( $0,5 < n < 1$ ).

Утворення перколяційного кластера на спектрах провідності при змінному струмі проявляється у розділенні кривої на дві ділянки з певною частотою перегину. Частота, на якій відбувається перехід від частотно



залежної ( $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ ) до незалежної поведінки ( $\sigma(\omega) = \sigma_{DC}$ ) зі зростанням концентрації зміщується в високочастотну частину спектра. Автори робіт [42, 102] показують, що критична частота є функцією концентрації наповнювача і записується у вигляді скейлінгового співвідношення:

$$\omega(\phi) \propto |\phi - \phi_c|^f, \quad (1.20)$$

де  $f$  — критичний індекс, що виражається через фрактальну розмірність дифузії заряду  $d_w$  та критичний показник потужності перколяційного кластера  $\nu$  (для 3D  $\nu \approx 0,88$ ) як  $f = d_w \nu$  [102] або як  $f = \nu/a$ ,  $a$  — критичний показник (для 3D  $a \approx 0,55$ ) [42].

1.3.2. Механічні властивості. Електричні та реологічні властивості системи ПЕВГ/ОШКНТ вивчались у роботі [103]. Автори показали різке збільшення в'язкості системи на низьких частотах при досягненні концентрації 1,5 % ОШКНТ — порогу реологічної перколяції в даній системі. Окрім цього, зразки з концентраціями, більшими за 1,5 % демонструють більш виражену неньютонівську поведінку. Для модулів пружності зсуву також спостерігається суттєве збільшення поблизу порогу перколяції. Важливо відмітити, що поріг електричної перколяції для системи ПЕВГ/ОШКНТ становив 4 %. Для системи ПЕТ/КНТ було показано, що в'язкість ( $\eta$ ) та модуль пружності зсуву ( $G'$ ) демонструють типову перколяційну поведінку при збільшенні концентрації нанотрубок [59]. Для параметрів  $\eta$  та  $G'$  в околі порогу перколяції виконувались рівняння:

$$\eta(\phi) \propto (\phi - \phi_{c,\eta})^{t_\eta}, \quad (1.21)$$

$$G'(\phi) \propto (\phi - \phi_{c,G'})^{t_{G'}}, \quad (1.22)$$

де  $\phi_{c,\eta}$  та  $\phi_{c,G'}$  — пороги перколяції при дослідженні в'язкості та модуля пружності відповідно,  $t_\eta$  та  $t_{G'}$  — відповідні критичні показники. Критичні показники в літературних даних можуть приймати значення  $t_\eta = 1,3$  та  $t_{G'} = 1,5$  для системи ПЕТ/КНТ [59],  $t_{G'} = 1,97$  для ПЕЕК/КНТ [47],  $t_{G'} = 2,64$  для сПС/КНТ [53] і розглядаються подібними до критичних показників електричної перколяції [4].

В ряді робіт [59, 103, 104], де досліджувались електричні та реологічні властивості систем поріг електричної перколяції, зазвичай, є вищим за поріг реологічної перколяції. Пояснення такого явища полягає у відмінності структури перколяційного кластера. Якщо для виникнення електропровідності мінімальна відстань між нанотрубками (наночастинками) для забезпечення тунелювання становить  $\sim 5$  нм, то зміна реологічної поведінки буде проявлятися, коли відстань між нанотрубками буде порядку радіуса статистичного клубка полімеру  $\sim R_g$ , що в більшості випадків в декілька разів перевищує мінімальну відстань для тунелювання. Тобто, в перколяційному кластері для реологічних властивостей відстань між нанотрубками може бути більша, а кількість нанотрубок менша.

Таким чином, для реологічних властивостей наповнених полімерів при досягненні порогу перколяції відбувається перехід рідина/тверде тіло зі зміною характеру течії на неньютонівську. В околі порогу перколяції модулі пружності зсуву та в'язкість наповнених систем можуть показувати залежність від концентрації у вигляді відповідних скейлінгових рівнянь. В системах, наповнених електропровідними частинками поріг реологічної перколяції спостерігається раніше електричної завдяки відмінній структурі кластера.

**1.3.3. Теплопровідність.** Полімерні композити, наповнені вуглецевими нанотрубками, можуть значно збільшувати теплопровідність. В роботі Квона та ін. [105] досліджувались електрична та теплова провідність системи ПДМС/КНТ. При досягненні електричної перколяції в даній системі спостерігалось значне зростання теплової провідності зі збільшенням її значень відносно чистої матриці на 390 %. Для системи епоксидна смола/КНТ [106] та для системи ПВХ/частинки нікелю [107] спостерігалась типова перколяційна поведінка електропровідності, проте теплова провідність систем не демонструвала різких стрибків, поступово збільшуючись зі збільшенням концентрації наповнювача. Поблизу порогу перколяції теплова провідність описувалась скейлінговим рівнянням, яке аналогічне скейлінговому рівнянню електропровідності з критичним індексом  $t_\lambda = 1,17$  [105]. У випадках, коли

теплова провідність не демонструє перколяційної поведінки для опису властивостей може бути використане рівняння [108]:

$$\lambda_{\text{комп.}} = \frac{[(1-\varphi)\lambda_{\text{матр.}} + \varphi\lambda_{\text{нап.}}^*]^u}{\left(\frac{1-\varphi}{\lambda_{\text{матр.}}} + \frac{\varphi}{\lambda_{\text{нап.}}^*}\right)^{u-1}}, \quad (1.23)$$

де  $\lambda_{\text{комп.}}$ ,  $\lambda_{\text{матр.}}$ ,  $\lambda_{\text{нап.}}^*$  - провідність композиту, матриці та кластерів наповнювача, відповідно,  $u$  — показник орієнтації кластерів (частинок) відносно теплового потоку ( $u = 1$  — при паралельній орієнтації,  $u = 0$  — при перпендикулярній,  $u = 0,5$  — ізотропна орієнтація);  $\lambda_{\text{нап.}}^*$  визначається теплопровідністю частинок їх аспектним відношенням та контактною провідністю в матриці.

Окрім приведених властивостей перколяційна поведінка може проявлятися для інших властивостей. Зокрема, в роботі Кара та ін. [109] в системі ПС/КНТ досліджувались електричні та оптичні властивості. В обох випадках спостерігалась перколяційна поведінка з порогоми перколяції  $\phi_c = 0,13\%$  та  $\phi_c = 1,8\%$  для оптичної та електричної перколяції, відповідно. Критичний показник оптичної перколяції становив  $\beta_{\text{он.}} = 0,32$ .

Таким чином перколяційний кластер в наповнених полімерах може формуватись при різних концентраціях залежно від аспектного відношення наповнювача, кількості контактів між частинками, наявності нерозбитих агрегатів. Наявність виключеного об'єму, процеси вторинної агрегації, орієнтація наповнювача сприяють збільшенню імовірності виникнення контактів між частинками та відповідному зменшенню порогу перколяції. В свою чергу, вибір оптимальних умов приготування систем дозволяє ефективно розділити початкові агрегати не руйнуючи анізотричні частинки. В околі порогу перколяції електропровідність, діелектрична проникність, реологічні властивості описуються в рамках теорії перколяції за допомогою скейлінгових рівнянь, однак критичні індекси можуть відрізнятись від теоретичних внаслідок процесів агрегації, орієнтації частинок, ефектів тунелювання, тощо.

\* \* \*

З літературного огляду можна побачити, що в цілому проблема перколяційних явищ в наповнених полімерах є широко розглянута, проте систематичне дослідження вузької області самого перколяційного переходу не проводилось. Окрім цього, майже відсутні роботи по дослідженню перколяційних явищ в наповнених олігомерах. В той же час саме дослідження перколяційних явищ в олігомерах дозволяє детально вивчити фундаментальні питання фізики критичних явищ в наповнених полімерах та відкриває широкі можливості для створення наповнених систем з новими функційними характеристиками. Враховуючи, що недоліком описаних у літературі полімерних систем є технологічні складності у виготовленні композитів, для дослідження перколяційних властивостей необхідним є використання модельних систем (наприклад олігомерних), які можуть забезпечувати широкий вибір експериментальних умов та варіювання характеристик.

## РОЗДІЛ II

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Вихідні речовини. В даній роботі проводилось дослідження електричних властивостей та вивчення перколяційних явищ в наповнених нанотрубками олігооксиалкіленгліколях. Об'єктами нашого дослідження були наповненні системи з олігооксиалкіленгліколієвою матрицею: поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь. Електропровідним наповнювачем були багатошарові вуглецеві нанотрубки. Крім цього, для проведення досліджень впливу модифікаторів на перколяційну поведінку, як третій компонент, були використані органомодифікований та немодифікований лапоніт, а також неорганічна сіль  $\text{LiClO}_4$ . Для дослідження впливу на властивості методів виготовлення зразків також були використані органічні розчинники толуол та ДМФА.

М а т р и ц я .



Рис. 2.1 Будова молекули поліетиленгліколю (а) та поліпропіленгліколю (б).

В якості матриці для проведення досліджень були обрані олігооксиалкіленгліколі: поліетиленгліколь ПЕГ-400 ( $M_w = 400$ ) виробництва AppliChem (Німеччина), ПЕГ-10000 ( $M_w = 10000$ ) виробництва Fluka (Німеччина) та поліпропіленгліколь ППГ-425 ( $M_w = 425$ ) виробництва Merck (Німеччина). Матриця ПЕГ-400 є аморфною-кристалічною з наступними характеристичними параметрами: температура плавлення  $T_{пл.} = -24,5$  °С, температура склування  $T_g = -77$  °С, ступінь кристалічності  $\chi = 23,4$  %.

Матриця ППГ-425 є повністю аморфною  $T_g = -77$  °С. При  $T=20$  °С матриці ПЕГ-400 та ППГ-425 перебувають у вигляді в'язких рідин з близькими рівнями в'язкості  $\nu = 84$  сСт та  $\nu = 80$  сСт, відповідно. Матриця ПЕГ-10000 є кристалічною з невеликою часткою аморфної фази  $T_{пл} = 62,5$  °С,  $T_g = -25$  °С,  $\chi = 90,2$  %. Матриці ПЕГ-400, ППГ-425 та ПЕГ-10000 (при  $T_{пл}$ ) є прозорими речовинами, що дозволяє проводити дослідження оптичними методами. Перед виготовленням композитів матриці ПЕГ-400 та ППГ-425 вакуумувались при тиску 1-2 мм. рт. ст. протягом 10 годин при кімнатній температурі з метою видалення абсорбованої води та летючих низькомолекулярних речовин.

Електропровідний наповнювач. Основним наповнювачем, що використовувався в даній роботі, були багат шарові карбонанотрубки (КНТ). В більшості проведених досліджень були використані нанотрубки виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна). Для дослідження впливу модифікації поверхні на перколяційні властивості також були використані нанотрубки виробництва Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd (Китай) відповідно до позначок виробника TNM3 (немодифіковані) та TNMH3 (-ОН модифіковані). Основні параметри вуглецевих нанотрубок представлені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Параметри нанотрубок ВАТ «Спецмаш» та Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd

Шифр/параметр	«Спецмаш»	TNM3	TNMH3
Внутріш. діаметр, нм	–	5 - 10	5 - 10
Зовнішній діаметр, нм	10 - 20	10 - 20	10 - 20
Довжина, мкм	1 - 5	10 - 30	10 - 30
Електропровідність, См/см	10 - 20	>100	>100
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	200 - 500	>200	>200
Ступінь очищення, %	>99	>95	>95

На рис. 2.2 представлені електронні мікрофотографії нанотрубок, що використовувались в даній роботі.

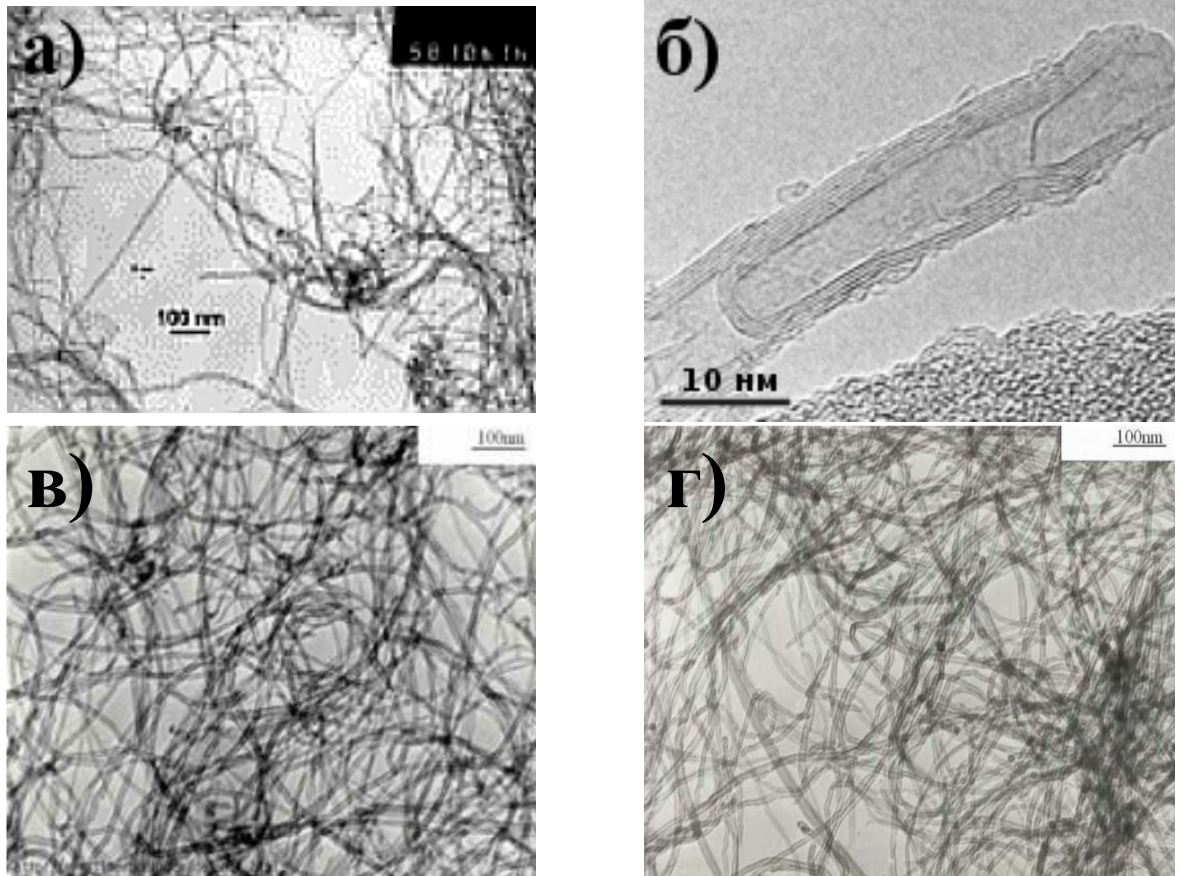


Рис. 2.1 ПЕМ мікрофотографії багат шарових нанотрубок виробництва ВАР “ТМ Спецмаш” (а,б), TNM3 (Timesnano) (в) та TNMH3 (Timesnano) (г) (дані представлені виробником).

Зокрема, з рис. 2.1 (б) можна побачити багат шарову структуру нанотрубок. З рис. 2.1 (а, в, г) видно, що нанотрубки переплетені між собою. Такі переплетені агрегати нанотрубок потребують диспергуючої дії високої інтенсивності. Тому, для виготовлення зразків був обраний метод ультразвукової диспергації.

Модифікатори Наповнення ряду систем проводилось з використанням третього компонента - неорганічної солі ( $\text{LiClO}_4$ ) та шаруватих силікатів (лапоніту). Використовували  $\text{LiClO}_4$  виробництва компанії Aldrich. Для видалення абсорбованої вологи перед використанням сіль сушили у вакуумі протягом доби при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Як шаруватий нанопаповнювач використовували штучно синтезований лапоніту (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products.

Перевод лапоніту в органоформу проводили за наступною методикою. Для полегшення переведу ЛП в органоформу, останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання органомодифікованого лапоніту (ОЛП), одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, гексадецилтриметиламонійбромідом (СТАВ) виробництва компанії Aldrich, при температурі 75 °С протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифугі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

2.1.2 Приготування зразків. Системи на основі олігоестерів (ПЕГ-400, ППГ-400, ПЕГ-10000) та КНТ були приготовлені змішуванням у розплаві та розчині.

Змішування у розплаві проводилось ультразвуковим методом та методом механічного змішування. Ультразвукове змішування проводилось за допомогою диспергатора УЗДН-2Т з частотою УЗ 22 кГц та потужності 400 Вт. Час УЗ змішування складав 0,5, 2,5, 5 та 10 хв. Механічне змішування проводилось з використанням механічної мішалки при швидкості обертання 300 об/хв та діаметрі гвинта 15 мм. Час механічного змішування – 5 хв.

При змішуванні у розчині, спочатку необхідну кількість КНТ диспергували у 5 мл розчинника протягом 2,5 хв. Як розчинники використовувати диметилформамід та толуен. Після цього, в отриману дисперсію додавали попередньо приготований розчин олігомеру у 5 мл розчинника і диспергація продовжувалась протягом 2,5 хв. Після змішування отримані зразки сушили у вакуумній шафі при температурі 60 °С при залишковому тиску 300 Па до постійної маси.



Для досліджень використовувались концентраційні ряди з вмістом КНТ від 0,1 до 1,5 %. Перед використанням олігоетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2 годин при температурі 80 - 100 °С і залишковому тиску 300 Па.

## 2.2. Методи дослідження

2.2.1 Вимірювання діелектричних властивостей. Дослідження електрофізичних властивостей та провідності проводились за допомогою методу діелектричної релаксаційної спектроскопії (ДРС). Використовували два різних діелектричних спектрометри: на основі моста змінного струму Р5083 та на основі імпедансметра Z-2000, а також спеціальну вимірювальну комірку, конструкція якої представлена на рис.2.4.

Спектри діелектричних характеристик вимірювались в струмі змінної частоти для приладу Р5083 від 100 Гц до 100 кГц при амплітуді до 3 В; для приладу Z-2000 в діапазоні частот від 6 Гц до 2 МГц при амплітуді до 0,125 В. Прилади працюють на різних принципах, що зумовлює різні вихідні дані. У мостовій схемі Р5083 відбувається балансування за рахунок порівняння імпедансу досліджуваного елемента (зразка в діелектричній комірці) з імпедансом еталонного елемента (резистору, конденсатора чи індуктивності) на певній частоті змінного струму. Тому, у випадку діелектриків вихідними параметрами моста будуть параметри конденсатора — електрична ємність ( $C_1$ ), та тангенс діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ). В імпедансометрі Z-2000 до досліджуваного зразка прикладається змінна синусоїдальна напруга, а вимірюється змінний струм, що пройшов через зразок. Значення напруги та струму за допомогою Фур'є аналізу перераховуються на значення дійсної ( $Z'$ ) та уявної частини імпедансу ( $Z''$ ). Відповідно до вихідних даних обирались методики обрахунку необхідних діелектричних параметрів.

Вимірювальні прилади були підключені до діелектричної комірки за двохелектродною схемою. Діелектрична комірка конструктивно може бути представлена обкладинками плаского конденсатора, між якими в якості діелектрика розміщено зразок у вигляді тонкої плівки. Будова верхньої частини комірки дозволяє уникати утворення електричних полів на краях обкладинок (захисний електрод), де електричні силові лінії викривлені та вносять похибку в експеримент.

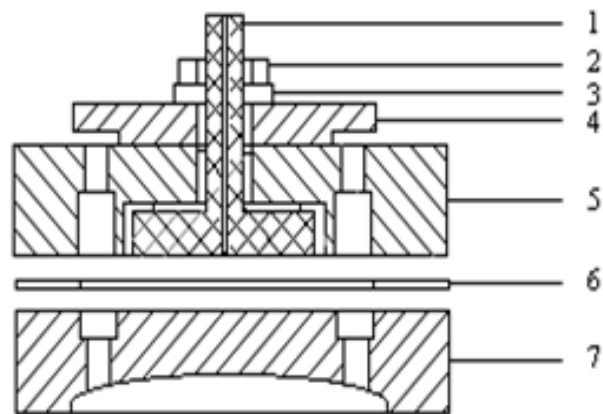


Рис. 2.4. Будова комірки ДРС. 1 – екранований електрод, 2 – гайка, 3 – ізолююча прокладка, 4 – шайба, 5 – екрануючий електрод, 6 – слюдяна прокладка, 7 – неекранований електрод.

Для проведення досліджень зразок поміщали між електродами 1 і 7. Для дослідження рідких зразків передбачено використання діелектричної прокладки (рис. 2.4 (6)) певної товщини, яка дозволяла встановлювати товщину рідкого шару між електродами. Точний контроль температури зразка можливий за рахунок конструктивних особливостей екранованого електроду (див. рис. 2.4 (1)), де вертикальний отвір дозволяє встановити чутливу термопару. Комірку поміщали у фторопластовий стакан 9 камери комірки, конструкція якої представлена на рис. 2.5. Фторопластовий стакан опускали в металевий стакан 8 камери комірки. На кришці останнього через стійки 3 кріпили диск із фторопласта 4, на якому змонтовані клеми 1 та 2. Вивід 1 з'єднували через пружину 5 з екрануючим електродом комірки, а вивід 2

через пружний контакт 10 з'єднували з неекрануємим електродом. Екрануючий провід мосту з'єднували зі стійкою 3. Таким чином, “заземленим” виявлявся металевий стакан із кришкою та екрануючий електрод комірки. Усю систему поміщали в пінопластовий термостат, що давало можливість проводити вимірювання в широкому інтервалі температур. Регулювання та стабілізацію температури комірки, і відповідно зразка, виконували системою ВРТ-3, яка управляла нагрівачем, розташованим в основі термостата (див. рис. 2.6).

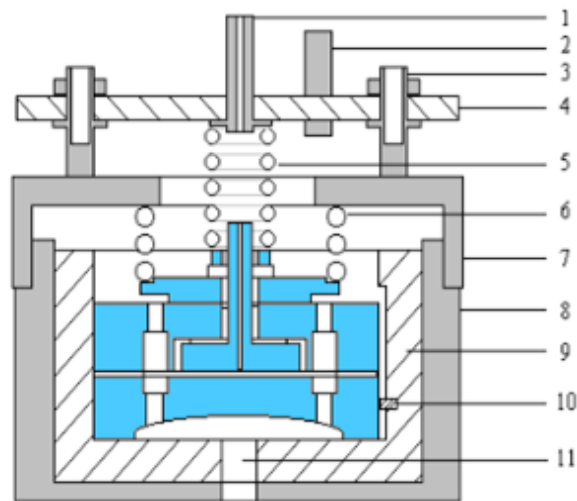


Рис. 2.5. Камера комірки ДРС. 1 – вивід екрануючого електрода; 2 – вивід неекрануючого електрода; 3 – вивід екрануючого електрода; 4 – диск із фторопласта; 5 і 6 – пружини; 7 – металева кришка; 8 – металевий стакан; 9 – фторопластовий стакан; 10 – пружний контакт; 11 – отвір для продувки азотом.

Температура комірки регулювалась за рахунок теплоносія (азоту) прогрітого до необхідної температури в камері нагрівача (рис. 2.6). Підтримання точного значення температури відбувається за допомогою схеми зворотного зв'язку, де температура носія вимірюється термопарою 1, що під'єднано до чутливого регулятора напруги, який відповідно до значень заданої та виміряної напруги змінює величину нагріву (рис. 2.6). Для зменшення втрат тепла з діелектричної комірки вона розташовувалась всередині адіабатичної оболонки з металевим екраном. Остаточний контроль температури зразка відбувався за допомогою термопарі 2, яка конструктивно

має дуже щільний тепловий контакт зі зразком. З'єднання приладів вимірювання з діелектричною коміркою здійснювалось екранованими коаксіальними провідниками. Усі екрановані частини та металеві корпуса діелектричної установки були під'єднанні до заземлення з метою зменшення впливу зовнішніх електромагнітних полів на вимірювання.



Рис. 2.6. Експериментальна установка для дослідження електрофізичних властивостей.

Вимірювання електрофізичних характеристик відбувалось лише після встановлення постійної температури комірки і підтримання її протягом 5-10 хв. Такі умови дозволяли максимально точно визначити температуру зразка та виміряти діелектричний спектр при сталій температурі.

Для характеристики відгуку матеріалу на прикладену напругу (або струм) в ДРС можуть бути використані декілька функцій, такі як, тангенс кутів втрат  $tg\delta$ , діелектрична проникливість  $\epsilon^*$ , провідність  $\sigma^*$ , електричний модуль  $M^*$ , імпеданс  $Z^*$ :

$$\epsilon^* = \epsilon' + \epsilon'', \quad (2.1)$$

де  $\epsilon' = C/C_0$ ,  $\epsilon'' = tg\delta \epsilon'$ ,  $C_0$  – ємність вільного конденсатора;

$$\sigma^* = \sigma' + \sigma'', \quad (2.2)$$

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon^* \quad (\sigma' = \omega\varepsilon'', \sigma'' = \omega\varepsilon'), \quad (2.3)$$

де  $\omega$  – кругова частота;

$$M^* = M' + M'', \quad (2.4)$$

$$M' = \varepsilon' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2), \quad (2.5)$$

$$M'' = \varepsilon'' / (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2), \quad (2.6)$$

$$Z' = M' / (\omega C_0), \quad (2.7)$$

$$Z'' = M'' / (\omega C_0). \quad (2.8)$$

Представлення даних у різних форматах є доцільним для виявлення й аналізу окремих ефектів. Загальною особливістю діелектриків є наявність різних поляризаційних механізмів: поляризації на поверхні матеріалу та поляризації в об'ємі. Поляризація на поверхні характеризується більшими часами релаксації, ніж механізм поляризації в об'ємі. Щоб уникнути маскування релаксації провідності ефектами просторового заряду при аналізі діелектричних даних часто звертаються до функції електричних модулів, яка набула широкого використання також з-за наявності аналогії результатів аналізу до механічних модулів твердих систем. Для розподілу механізмів поляризації на поверхні та поляризації в об'ємі може використовуватися залежність імпедансів  $Z''(Z')$ . Ізотерми таких залежностей в класичному варіанті являють собою півкола, які мають відхилення в низькочастотній області. Ці відхилення є наслідком поверхневих поляризаційних ефектів, які стають більш явними з підвищенням температури, а отже з посиленням сегментальної рухливості в полімерній системі. При частотах нижчих за частоту, що відповідає мінімуму  $Z''$  (у випадку неявного вигляду мінімумів виконується апроксимація  $Z'' \rightarrow Z^0$ ) поверхневі процеси домінують над об'ємними, а значення  $Z'$  цих мінімумів відповідають об'ємному опору матеріалу  $R_{dc}$ . З залежностей комплексного електричного опору була визначена провідність при постійному струмі  $\sigma_{dc}$  ( $\sigma_{dc} = d / (SR_{dc})$ ), де  $S$  – площа зразка,  $d$  – товщина зразка).

2.2.2. Ширококутове розсіювання рентгенівських променів. Дослідження структури полімерних композитів проводились за допомогою методу ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРР). Використовували рентгенівський дифрактометр ДРОН-2, з  $\text{CuK}_\alpha$  – випромінювання ( $\lambda=0,154$  нм), монохроматизованим Ni-фільтром. Джерелом характеристичного рентгенівського випромінювання була рентгенівська трубка, яка працювала в режимі:  $U=40$  кВ,  $I=40$  мА. Дослідження здійснювали методом автоматичного покрокового сканування в інтервалі кутів розсіювання ( $2\theta$ ) від 3 до 35 градусів. Час експозиції складав 10 с.

Для компенсації можливих тимчасових змін інтенсивності первинного пучка рентгенівського випромінювання використовували схему з моніторним каналом. В якості детекторів основного та моніторного каналу використовували сцинтиляційні лічильники. Відстань між зразком і приймальною щілиною детектора основного каналу становила 290 мм, а ширина первинного пучка в площині реєстрації – 30 — 100 мкм. Таким чином, при ширині приймальної щілини 100 мкм, можлива впевнена реєстрація розсіяного випромінювання з віддалі 200 мкм від центру пучка, яка для мідного випромінювання відповідає брегівському періоду рівному 2200 Å. Рівень власного фону камери при куті розсіювання 3-5 град., ширині приймальної щілини 100 мкм і оптимальних режимах роботи сягав 5-10 імп/хв. Власний фон системи реєстрації становив близько 1 імп/хв.

Суть методу розсіювання рентгенівських променів полягає у наступному. Якщо на зразок падає пучок монохроматичного рентгенівського випромінювання, то у зразку знайдуться мікрообласті з різним ступенем упорядкованості, що будуть знаходитися в умовах, які задовольнятимуть рівнянню дифракції Вульфа – Брегга [110, 111]. Оскільки ці мікрообласті орієнтовані у зразку хаотично, то при відбиванні від кожної системи паралельних площин, у середині таких мікрообластей виникає конус дифрагованих рентгенівських променів. Вісь цього конуса співпадає з

напрямок первинного пучка. Поставивши за зразком, на шляху рентгенівського пучка перпендикулярно йому детектор можна отримати дифрактограму для досліджуваного зразка.

Метод реєстрації й аналізу дифракції рентгенівських променів до декількох градусів називається малокутовою рентгенографією, понад декількох градусів – ширококутовою рентгенографією. По даним ширококутової рентгенографії отримують інформацію про структурну організацію матеріалу на масштабних рівнях за порядком величини від ангстрем до декількох нанометрів.

Досліджувані зразки поміщали в кювети, товщиною до 4 мм, віконця яких заклеювали лавсановою плівкою, товщиною 20 мкм. Визначення міжплощинних відстаней ( $d_{hkl}$ ) кристалічної решітки здійснювали відповідно до рівняння Брегга:

$$\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.9)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), яке використовувалось в дослідженні,  $d$  – відстань між площинами дифракційної ґратки і  $\theta$  – половина дифракційного кута.

Для оцінки ефективного розміру кристалітів ( $L$ ) використовують рівняння Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (2.10)$$

де  $\beta$  – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («півширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіяння;  $k$  – коефіцієнт, залежний від форми кристаліту (якщо форма не відома, то  $k = 0,9$ );  $\theta_m$  – кутове положення дифракційного максимуму.

Метод ШКРР може бути також використаний для розрахунку відносного ступеню кристалічності ( $\chi_{кр}$ ). Як правило, для цього використовують метод Метьюза, в основі якого лежить зіставлення площі

дифракційних максимумів, що характеризують кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру, ( $Q_{кр}$ ), із загальною площею дифракційної кривої в обраному інформаційному кутовому інтервалі ( $2\theta_1 \div 2\theta_2$ ), що включає основну дифракційну картину для всієї серії полімерів:

$$\chi_{кр} = \frac{Q_{кр}}{(Q_{кр} + Q_{ам})}. \quad (2.11)$$

2.2.3. Оптична мікроскопія. Дослідження методом оптичної мікроскопії проводились на збільшенні  $\times 20$ . Мікрозображення плівок «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа XY-B2, обладнаного цифровим відео окуляром ICM 532 та системою обробки зображення AMCAP/VIDCAP. Система освітлення зразка відбувалась за схемою Келера в світлому полі [112]. Зразок розміщувався між двома тонкими скельцями. Фокусування мікроскопу відбувалось в об'ємі зразка. Позиціонування зразка для вибору досліджуваних областей відбувалось переміщенням механічного двохкоординатного предметного столика. Джерелом світла слугувала галогенова лампа потужністю 30 Вт з можливістю встановлення світлофільтру. Оптична система з 5 об'єтивів різної кратності разом з окуляром дозволяла отримувати збільшення у 40 - 1500х. Фотографування здійснювалось за допомогою USB камери з роздільною здатністю 640x480 точок. Отримані електронні мікрофотографії додатково оброблювались на відповідному програмному забезпеченні.

### 2.3. Методика розрахунку похибок

Розрахунок похибки вимірювання проводився для прямих та непрямих вимірювань. Прямі вимірювання проводились для величин  $R_{DC}$  - опір при постійному струмі,  $m_n$ ,  $m_m$  - маси компонентів системи (наповнювача, матриці),  $d$  - відстань між електродами комірки,  $r$  - радіус комірки. Для прямих вимірювань порядок розрахунку похибки наступний [113]:



1. Розрахунок середнього значення для  $n$  вимірювань:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (2.12)$$

2. Визначається середньоквадратична похибка середнього арифметичного  $S_x$ :

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\langle x \rangle - x_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (2.13)$$

3. Визначається випадкова похибка  $\Delta x_{\text{вип.}}$ :

$$x_{\text{вип.}} = t S_x, \quad (2.14)$$

де  $t$  – коефіцієнт Стюдента (для  $n=5$  вимірювань при надійності  $P=0,95$   $t=2,78$ ).

4. Знаходиться абсолютна похибка результату вимірювань

$$\Delta x = \sqrt{\Delta x_{\text{інстр.}}^2 + \Delta x_{\text{вип.}}^2}, \quad (2.15)$$

де  $\Delta x_{\text{інстр.}}$  - похибка приладу з паспорту або половина найменшої поділки шкали. Проведена процедура дає можливість записати результат прямого вимірювання як  $x = x \pm \Delta x$  при ( $P=0,95$ ).

Для величин, що не були виміряні напряму, а отримані за допомогою формул  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_i)$ , де  $x_1, x_2, \dots, x_i$  - величини, що були виміряні приладом. Абсолютна похибка непрямого вимірювання записується як:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right)^2}, \quad (2.16)$$

де  $\Delta x$  - абсолютна похибка величини, отриманої прямим вимірюванням.

В нашому дослідженні непрямі вимірювання здійснювались для отримання значень провідності при постійному струмі ( $\sigma_{DC}$ ) та концентрації КНТ в об'ємних частках ( $\phi$ ).

Провідність розраховується за формулою:

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{SR_{DC}}. \quad (2.17)$$

Абсолютна похибка провідності :

$$\Delta\sigma_{DC} = \sqrt{\left(\frac{1}{SR_{DC}}\Delta d\right)^2 + \left(\frac{d}{S^2R_{DC}}\Delta S\right)^2 + \left(\frac{d}{SR_{DC}^2}\Delta R_{DC}\right)^2}. \quad (2.17a)$$

Відносна похибка провідності  $\delta_{\sigma_{DC}} = \Delta\sigma_{DC}/\langle\sigma_{DC}\rangle$  складала 1,5 %.

## РОЗДІЛ III ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ ЯВИЩ В ОЛІГООКСИАЛКІЛЕНГЛІКОЛЯХ НАПОВНЕНИХ КНТ

3.1. Дослідження перколяційних властивостей в системах на основі матриці ПЕГ-400 та КНТ

3.1.1. Дослідження електричної перколяції в системі ПЕГ-400/КНТ. Для дослідження були обрані системи на основі поліетиленгліколю ПЕГ-400 ( $M_w=400$ ) виробництва AppliChem (Німеччина) та багатошарових карбонанотрубок виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна). Перед використанням ПЕГ зневоднювали в вакуумній шафі протягом 6 годин при температурі 80 °С та залишковому тиску 300 Па. Зразки були приготовані методом ультразвукового (УЗ) змішування. Ультразвукове змішування відбувалось впродовж 5 хв. за допомогою диспергатора УЗДН-2Т за частоти ультразвуку 22 кГц та потужності 400 Вт. Вміст КНТ становив  $0,0005 \div 0,0074$  об. ч. ( $0,1 \div 1,5$  мас. %). Електричні властивості були дослідженні за допомогою імпедансметра Z-2000. Зразки поміщали в діелектричну комірку і вимірювали дійсну ( $Z'$ ) та уявну частини імпедансу ( $Z''$ ). Частотні залежності  $Z'(f)$  та  $Z''(f)$  представлені на рис. 3.1. Для розрахунку провідності будували залежність  $Z''(Z')$  (діаграму Коула-Коула), яка пердствлена на рис. 3.2. З отриманих залежностей  $Z''(Z')$  знаходили питому провідність при постійному струмі  $\sigma_{DC}$  за наступною формулою  $\sigma_{DC} = \frac{d}{R_{DC}S}$ , де  $R_{DC}$  – значення дійсної частини імпедансу в точці перетину діаграми Коула Коула з віссю  $Z'$  в низькочастотній частині спектра,  $S$  – площа електродів комірки.

Концентраційні залежності електропровідності для систем ПЕГ-400/КНТ приведені на рис. 3.3.

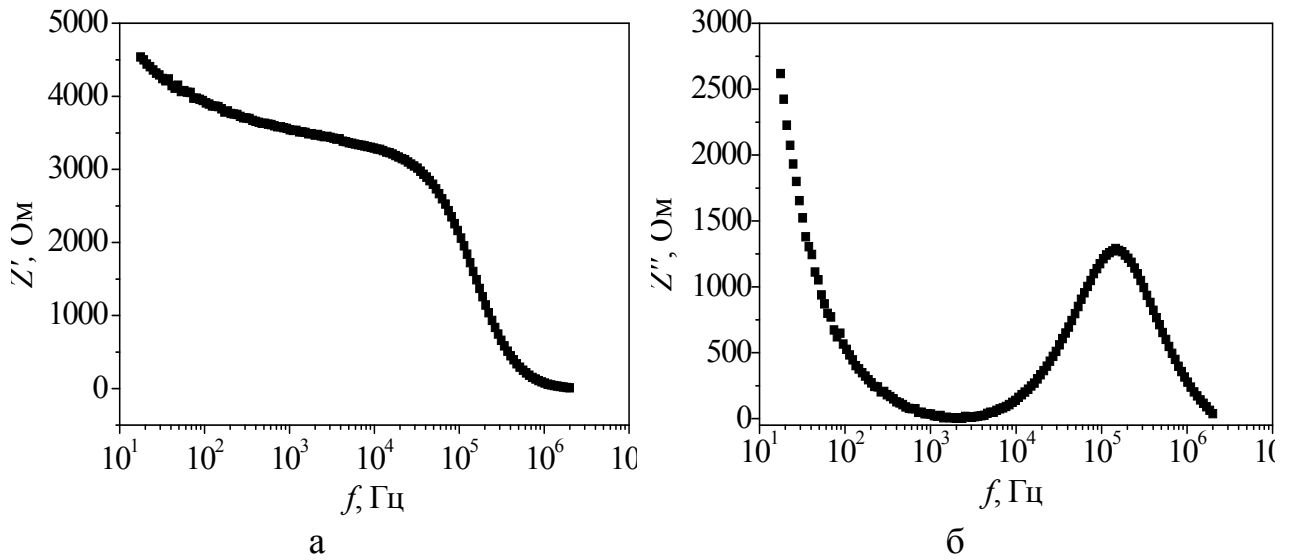


Рис. 3.1. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин імпедансу для ПЕГ-400 (при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

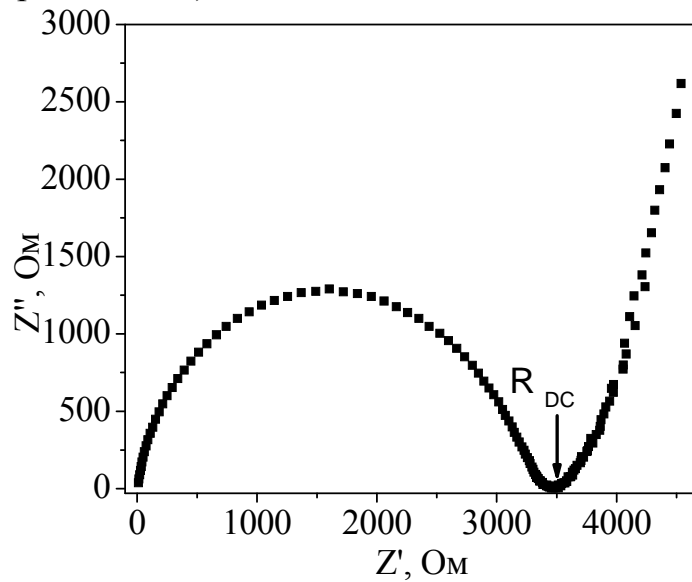


Рис. 3.2. Діаграма Коула-Коула для ПЕГ-400 (при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

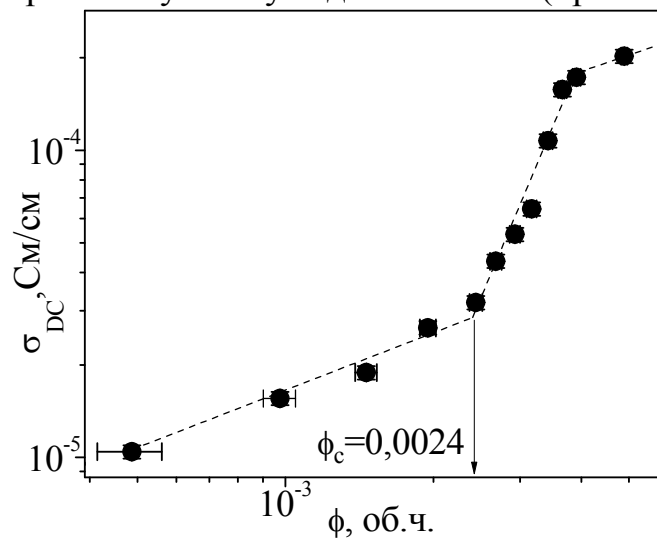


Рис. 3.3. Концентраційна залежність електропровідності для системи ПЕГ-400/КНТ.

Як можна побачити з рис. 3.3, залежність електропровідності від вмісту нанотрубок є нелінійною. В області малих концентрацій наповнювача спостерігається поступове зростання провідності з додаванням більшої кількості нанотрубок. При досягненні критичної концентрації наповнювача  $\phi_c = 0,0024 \pm 0,0002$  характер залежності електропровідності суттєво змінюється і додавання незначної кількості наповнювача веде до стрімкого зростання провідності. В області концентрацій, вищих за критичну, відбувається «насичення» і подальше збільшення кількості наповнювача веде до незначного зростання електропровідності.

Нелінійна поведінка електропровідності як функції концентрації може бути пояснена з точки зору теорії перколяції. До порогу перколяції в об'ємі матриці присутні ізольовані товстими прошарками матриці нанотрубки або невеликі кластери. Збільшення концентрації наповнювача веде до зростання та об'єднання окремих кластерів. При досягненні концентрації перколяційного переходу утворюється кластер, що пронизує всю наповнену систему, що веде до стрибкоподібного зростання провідності в цій області.

Як видно з рис. 3.3, стрибкоподібне зростання електропровідності відбувається в достатньо вузькому концентраційному діапазоні (області перколяційного переходу). Саме в цьому діапазоні відбувається формування первинного перколяційного кластера. Зростання перколяційного кластера при більш високих концентраціях КНТ приводить до більш плавного зростання електропровідності за рахунок появи додаткових каналів.

Для аналізу морфологічних особливостей кластерів проводили дослідження структури за допомогою методу оптичної мікроскопії. Для отримання мікрознімків систем, що досліджувалися, використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий фотоапарат, з'єднаний з комп'ютером. Мікрофотографій, які характеризують різні концентраційні області для системи ПЕГ-400/КНТ представлені на рис. 3.4.

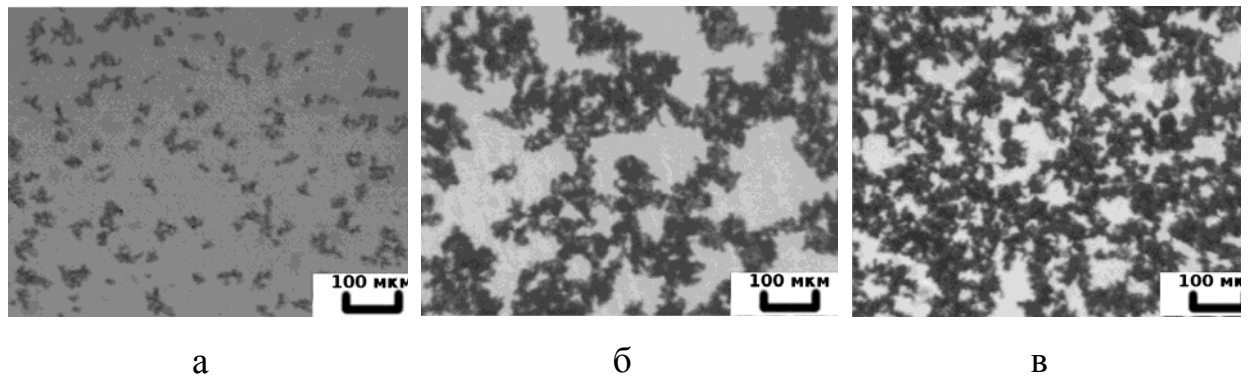


Рис. 3.4. Мікрофотографії систем ПЕГ400-КНТ для вмісту нанотрубок 0,0005 (а), 0,0024 (б) та 0,005 (в).

На рис. 3.4 (а) зображено розподіл кластерів наповнювача до порогу перколяції при вмісті нанотрубок 0,0005. При такій низькій концентрації в системі присутні лише окремі ізольовані кластери. Наповнення матриці до більших концентрацій веде до утворення більшої кількості з'єднаних кластерів, і в решті решт, до появи перколяційного рис. 3.4 (б). Так, при концентраціях порогу електричної перколяції, на мікрофотографіях видно суцільний кластер, що пронизує зразок в полі зору оптичного мікроскопа. Подальше наповнення приводить до ущільнення перколяційного кластера і появи додаткових електропровідних каналів (рис. 3.4(в)). Хоча напряду ототожнювати з'єднану структуру на мікрофотографіях (рис. 3.4) з кластером що з'єднує протилежні електроди неможна, так як оптична вісь мікроскопа співпадає з геометричною віссю діелектричної комірки. Проте за умови статистично ізотропного тривимірного розподілу нанотрубок в об'ємі матриці картина в площині, що ортогональна представленим мікрофотографіям, буде подібною.

Для аналізу  $\sigma(\phi)$  використовували скейлінговий підхід:

$$\sigma(\phi) \propto (\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c, \quad (3.1)$$

$$\sigma(\phi) \propto (\phi_c - \phi)^{-s}, \quad \phi < \phi_c. \quad (3.2)$$

Результати розрахунків в координатах рівняння (3.1), (3.2) представлені на рис. 3.5. Як видно з даного рисунка експериментальні результати

адекватно описуються в рамках скейлінгового підходу. Разом з тим розрахункові значення критичних індексів  $t$  та  $s$  є меншими за теоретичні  $t=1,17\pm 0,10$  (теоретичний  $t\approx 2$ ,  $D=3$ );  $s=0,52\pm 0,05$  (теоретичний  $s\approx 0,73$ ,  $D=3$ ).

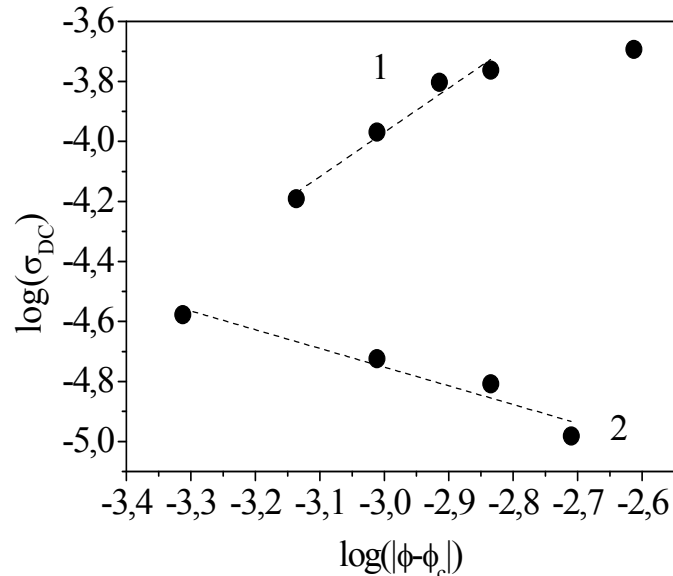


Рис. 3.5. Апроксимація експериментальних даних електропровідності для системи ПЕГ-400/КНТ скейлінговими рівняннями (3.1) (1) та (3.2) (2).

Як показав аналіз літературних даних подібний результат спостерігався в роботах інших авторів [26, 55, 92, 96]. Зокрема критичні індекси  $t$ , що менші за теоретичні, спостерігались в системах, де в'язкість матриці під час формування кластера була низькою [26, 55]. Так в роботі [55] для системи полі[2-метокси-5-(етилгексилокси)-1,4-феніленвінілен]/КНТ було отримане наступне значення критичного індексу  $t = 1,11$ . Оскільки матриця полі[2-метокси-5-(етилгексилокси)-1,4-феніленвінілен] досліджувалась в режимах, коли вона представляла собою в'язку рідину, то на думку авторів [55], це сприяло агрегації КНТ та призводило до зменшення критичного індексу. В іншій роботі [26] дисперговані нанотрубки в епоксидній смолі мали тенденцію до утворення сегрегованого перколяційного кластера. Відхилення від статистичного розподілу частинок наповнювача було причиною низького порогу перколяції  $\phi_c = 0,0025$  % та зменшення критичного індексу  $t = 1,2$ .

У нашому випадку низька в'язкість матриці ПЕГ-400 не дозволяє

кінетично стабілізувати дисперсію нанотрубок в об'ємі олігомеру, тому утворюється достатньо велика кількість їх агрегатів. Через це, зменшення критичних індексів може також бути пов'язане з процесами агрегації нанотрубок в матриці ПЕГ-400.

Окрім критичного індекса  $t$ , в деяких роботах були отримані менші за теоретичні значення і для індекса  $s$  [92, 96]. Автори [96, 98] пояснюють таке відхилення індексу від теоретичного анізотрією наповнювача, що є характерним і для КНТ, як у випадку наших досліджень. Зокрема, в системі ПВДФ/стальні волокна отримане значення критичного індексу  $s = 0,36$  було меншим за універсальне та типовим для систем з анізотричними наповнювачами [96]. Крім того, зменшення критичного індексу  $s$  спостерігалось в системах епоксидна смола/нанотрубки, де відбувався процес агрегації нанотрубок та утворення неоднорідного характеру розподілення наповнювача під час процесу тверднення [94].

Із аналізу літератури можна зробити висновок, що відхилення від теоретичних значень критичних індексів  $t$  та  $s$ , які характеризують електропровідність поблизу перколяційного переходу, у бік менших величин пов'язані з одного боку з ефектами агрегації КНТ внаслідок досить низької в'язкості матриці, а отже суттєвим відхиленням від статистичного розподілу наповнювача, а з іншого – анізотрією нанотрубок. Слід також відмітити, що одержане нами значення критичного індекса  $t=1,17\pm 0,10$  узгоджується з результатами теоретичних розрахунків для «двовимірного» випадку перколяції (теоретичний  $t\approx 1,2$ ,  $D=2$ ).

3.1.2. Вплив неорганічної солі  $\text{LiClO}_4$  на перколяційну поведінку системи ПЕГ-400/КНТ. Для дослідження впливу неорганічної солі на перколяційну поведінку використовували концентраційний ряд ПЕГ-400/КНТ аналогічний попередньому. Перед використанням  $\text{LiClO}_4$  зневоднювали в вакуумі протягом доби при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , і розчиняли в матриці у відношенні  $\text{Li}:\text{O}$  як 1:100 (2 мас. %). Зразки були приготовані методом ультразвукового



змішування впродовж 5 хв.

Концентраційна залежність електропровідності для потрійної системи ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> представлена на рис. 3.6.

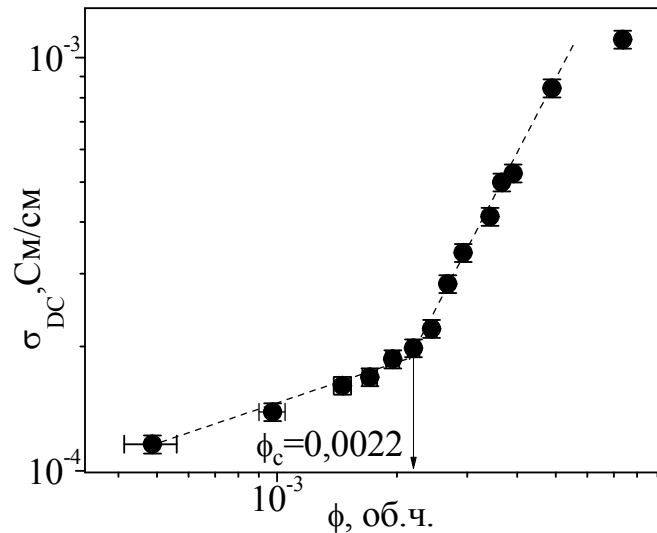


Рис. 3.6. Концентраційна залежність електропровідності для системи ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> (при T=20°C).

Як видно з рис. 3.6 і для потрійної системи ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> спостерігається типова перколяційна поведінка провідності. Разом із тим аналіз показує, що спостерігаються і деякі відмінності у порівнянні з подвійною системою ПЕГ-400/КНТ. Зокрема видно, що з введенням LiClO<sub>4</sub> зростає загальний рівень провідності, як до порогу перколяції так і після. Це пов'язано як з власною провідністю йонів LiClO<sub>4</sub> сольватованих в олголіколієвій матриці [114], так і з появою додаткових провідних каналів в межовому шарі олгогліколь/КНТ.

Окрім цього, як видно з рис. 3.7, спостерігається незначне змінення порогу перколяції в потрійній системі у бік менших концентрацій  $\phi_c = 0,0024 \pm 0,0002$  для ПЕГ-400/КНТ до  $\phi_c = 0,0022 \pm 0,0002$  для ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub>. Окрім цього для потрійної систем значно зростає концентраційний інтервал перколяційного переходу  $\Delta\phi$  : з 0,0015 для ПЕГ-

400/КНТ до 0,0025 для ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub>.

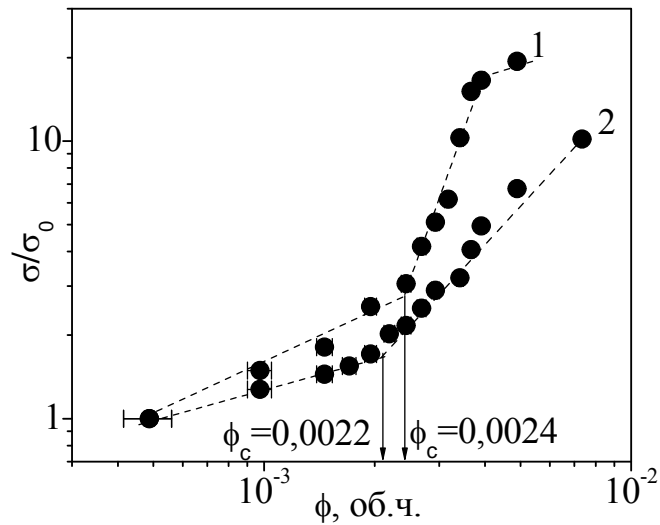


Рис. 3.7. Порівняння перколяційних залежностей систем на основі ПЕГ-400 (1) та ПЕГ-400 (LiClO<sub>4</sub>) (2).

Для пояснення ефектів була запропонована модель (на основі моделі, в[115]), яка показана на рис. 3.8.

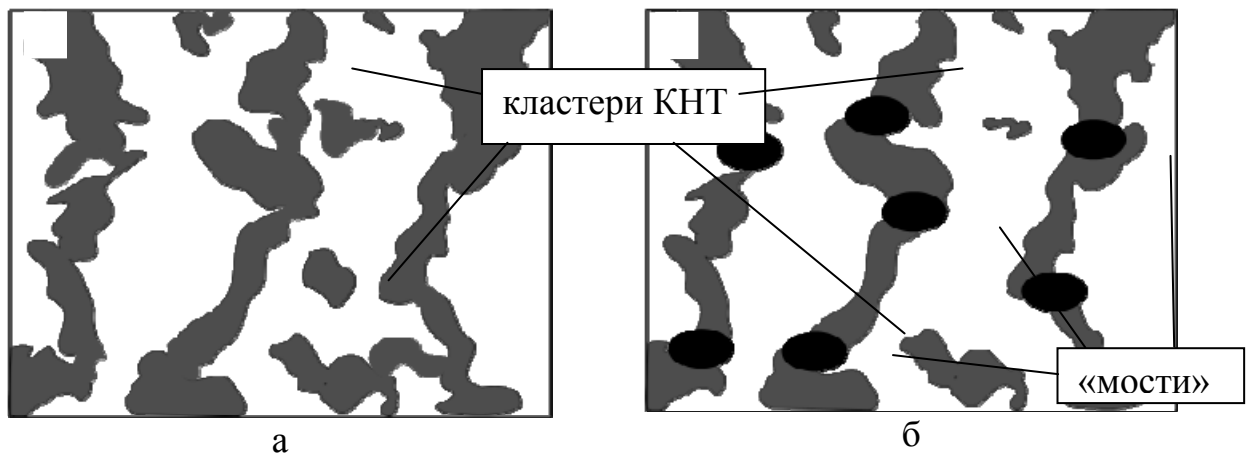


Рис. 3.8. Схематичне зображення перколяційного кластера систем ПЕГ-400/КНТ (а) та ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> (б).

Згідно моделі (рис. 3.8) будова перколяційного кластера систем з додаванням та без LiClO<sub>4</sub> має певні відмінності. Для системи ПЕГ-400/КНТ, де провідність матриці менша, ніж в системах з додаванням солі, перколяційний кластер формується з нанотрубок (рис. 3.8 (а)). Для систем

ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при близьких, але менших порогу перколяції концентраціях наповнювача, роль електричних з'єднань між окремими кластерами можуть виконувати прошарки матриці зі збільшеною (за рахунок дисоціації LiClO<sub>4</sub>) іонною провідністю (рис. 3.8 (б)). Тобто, такі прошарки матриці з високою електропровідністю виконують роль «мостів», які електрично з'єднують окремі агрегати нанотрубок в перколяційний кластер. Очевидно, що перколяційний кластер такої будови може бути сформований з меншої кількості нанотрубок.

Аналіз електропровідності в області порогу перколяції для потрійної системи ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> також проводився за допомогою скейлінгових рівнянь 3.1 та 3.2. Результати аналізу представлені на рис. 3.9.

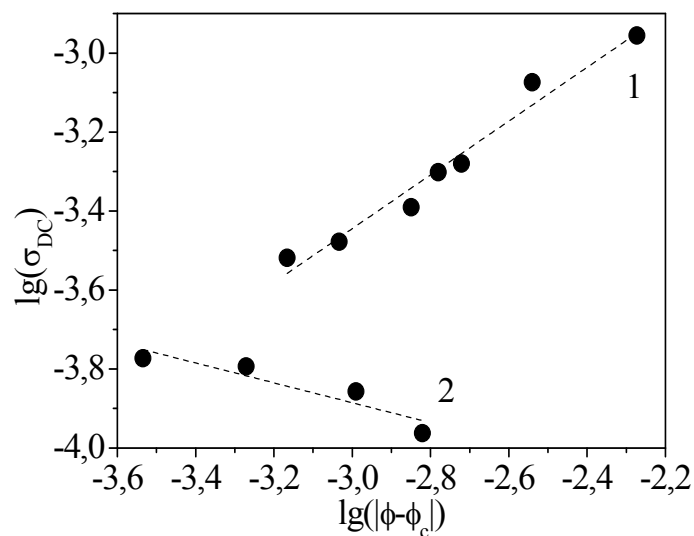


Рис. 3.9. Апроксимація експериментальних даних електропровідності системи ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub> скейлінговими рівняннями (3.1) – (1) та (3.2) – (2).

Розрахунки показали, що критичні індекси  $t$  та  $s$ , які характеризують перколяційний перехід для потрійної системи приймають значно менші значення:  $t=0,86\pm 0,05$  ;  $s=0,25\pm 0,05$ , у порівнянні з подвійною системою ПЕГ-400/КНТ. Одною із можливих причин такого ефекту є наявність декількох механізмів переносу заряду в потрійній системі, а саме окрім

звичайного перколяційного, також іонний перенос за рахунок дисоційованих іонів  $\text{Li}^+$ . Окрім цього значний вклад в провідність можуть вносити ефекти тунелювання. Отже для більш коректного опису цих результатів необхідно застосування більш складної моделі, ніж теорія критичної перколяції.

3.1.3. Дослідження впливу модифікованих нанотрубок на перколяційні властивості систем ПЕГ-400/нанотрубки. Для дослідження ефекту модифікації нанотрубок на електричні властивості використовувались системи, на основі ПЕГ-400 та КНТ виробництва компанії «TimesNano» (Китай) з однаковою геометрією ( $A \sim 1000$ ) з модифікованою (ОН групи) та немодифікованою поверхнею.

Концентраційні залежності електропровідності наповнених систем з немодифікованими та модифікованими нанотрубками представлені на рис. 3.10.

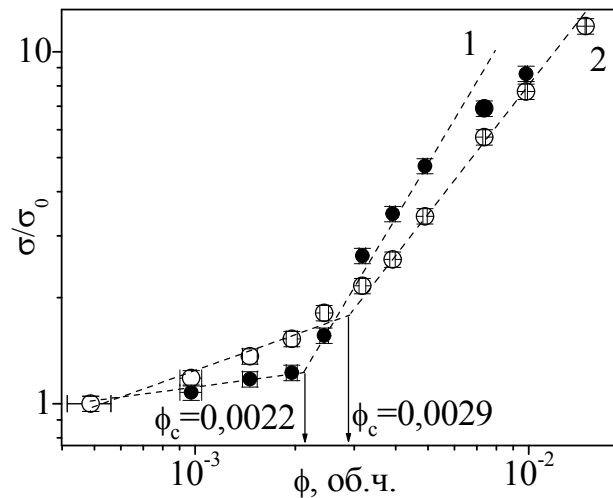


Рис. 3.10. Концентраційні залежності електропровідності в приведених координатах для системи ПЕГ-400/КНТ 1 – не модифіковані КНТ; 2 – модифіковані КНТ.

Як ми бачимо з рис. 3.10 перколяційна поведінка модифікованих та немодифікованих КНТ суттєво відрізняється. Зокрема, поріг перколяції для модифікованих нанотрубок ( $\phi_c = 0,0029 \pm 0,0001$ ) більший ніж для

немодифікованих ( $\phi_c=0,0022\pm 0,0001$ ). Крім того для немодифікованих нанотрубок значно більша область перколяційного переходу:  $\Delta\phi=0,006$  (модифіковані КНТ)  $\Delta\phi=0,003$  (немодифіковані КНТ). Окрім цього, характер зміни електропровідності для модифікованих та немодифікованих нанотрубок також відрізняється. Так, до перколяційного переходу електропровідність системи ПЕГ-400/КНТ (мод.) вища ніж системи ПЕГ-400/КНТ (немод.) для однакових концентрацій. Тоді як після порогу перколяції провідність системи ПЕГ-400/КНТ (немод.) стрімко зростає і стає більшою, ніж для системи ПЕГ-400/КНТ (мод.).

Ефект збільшення порогу перколяції при введенні в полімерну матрицю модифікованих нанотрубок достатньо часто зустрічається в літературі [70, 98, 104, 116]. Зокрема для систем ПК/нанотрубки, додавання модифікованих нанотрубок призводило до збільшення порогу перколяції з 0,19 мас. % до 0,3 мас. % [71]. Для системи ПВДФ/нанотрубки відбувалось збільшення порогу перколяції від 0,2 до 0,5 мас. % [70]. Окрім цього, для систем, наповнених модифікованими нанотрубками, також характерним є рівномірніше розподілення нанотрубок та менші значення електропровідності порівняно з системами, з немодифікованими нанотрубками.

Збільшення порогу перколяції може бути з одного боку пояснено схильністю до руйнування модифікованих нанотрубок (більша кількість дефектів КНТ), та, як наслідок, зменшення їх аспектного відношення. З іншого боку, збільшення порогу перколяції пов'язане з більш рівномірним розподілом модифікованих нанотрубок в об'ємі матриці. Так в роботах [31, 73, 117–119] системи, в яких нанотрубки були рівномірно розподілені в об'ємі матриці показували значне зменшення електропровідності при однаковому вмісті наповнювача з відповідним зсувом порогу перколяції в область більших концентрацій. Зокрема, в роботі [30] для систем ПК/КНТ при концентрації нанотрубок 0,875 % різниця в провідності рівномірно/нерівномірно (часткового агрегованих) розподілених нанотрубок становить близько 12 порядків.

Пояснення цього ефекту полягає в тому, що рівномірне розподілення нанотрубок зменшує ймовірність контактів між нанотрубками.

Причиною погіршення електропровідності композитів може бути, по-перше, зниження власної провідності КНТ наслідок  $sp^3$  гібридизації атомів вуглецю під час хімічного модифікування, а, по-друге, “огортання” КНТ молекулами полімерної матриці і погіршення електричних контактів між нанотрубками.

На рис. 3.11 показані мікрофотографії наповнених систем ПЕГ-400/КНТ (мод.) та ПЕГ-400/КНТ (немод.) після та до порогу перколяції, відповідно.

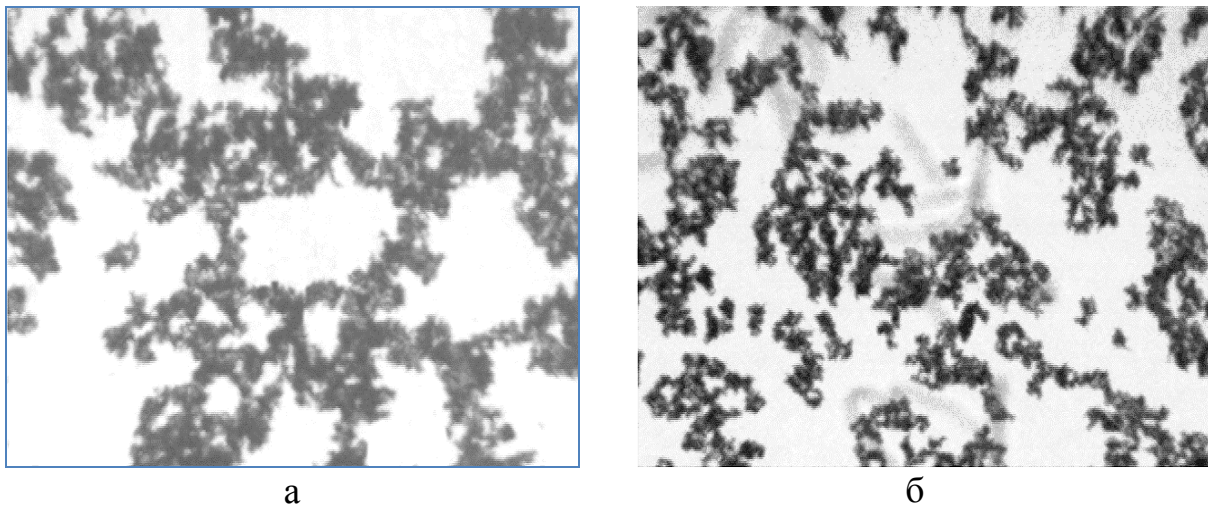


Рис. 3.11. Мікрофотографії систем ПЕГ-400/КНТ (немод.) (а) та ПЕГ-400/КНТ (мод.). (вміст КНТ 0,0024)

Як ми бачимо з рис. 3.11, при однаковій концентрації наповнювача морфологія кластерів нанотрубок суттєво відрізняється. На рис. 3.11 (б), де були застосовані модифіковані нанотрубки можна побачити більш розгалужене та рівномірне розподілення нанотрубок в об’ємі матриці. Також для модифікованих нанотрубок спостерігається відсутність великих щільних агрегатів (більш темні області). Наявність агрегатів в системах з немодифікованими нанотрубками за рахунок збільшення ймовірності виникнення електричних контактів між нанотрубками може сприяти утворенню перколяційного кластера при менших концентраціях [6]. Окрім

цього, більша кількість контактів, менша взаємодія з матрицею та краща провідність немодифікованих нанотрубок є причиною збільшення електропровідності після порогу перколяції в порівнянні з системами, що наповнені хімічно модифікованими нанотрубками. З іншого боку, до порогу перколяції більш щільна структура кластерів в системах з немодифікованими нанотрубками приводить до збільшення міжкластерної відстані, а отже, за рахунок більш товстих прошарків матриці, до зменшення провідності, що й спостерігається для даних електропровідності.

На рис. 3.12 представлені результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівняння 3.1.

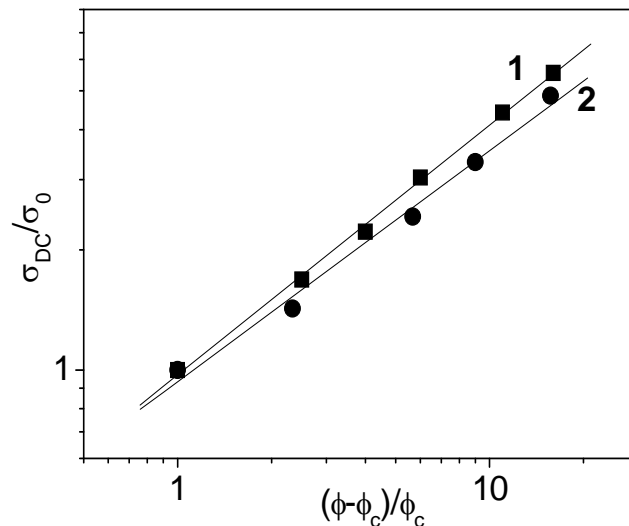


Рис.3.12. Апроксимація експериментальних даних електропровідності систем ПЕГ-400/КНТ (мод.) (1) та ПЕГ-400/КНТ (немод.) (2) за рівнянням 3.1 (в приведених координатах).

Як видно з рис. 3.12 нахили перколяційних залежностей для ПЕГ-400/КНТ (мод.) та ПЕГ-400/КНТ (немод.) вірізняються. Значення критичних індексів для досліджених систем становили  $t = 1,20 \pm 0,08$  для систем з немодифікованими КНТ та  $t = 1,34 \pm 0,07$  для систем з модифікованими КНТ. Як було показано на мікрофотографіях (рис. 3.11), в системах з модифікованими нанотрубками спостерігається зменшення кількості агрегатів нанотрубок з

покращенням їх розподілення, що приводило до збільшення критичного індексу провідності. На рис. 3.13 представлені результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівняння 3.2.

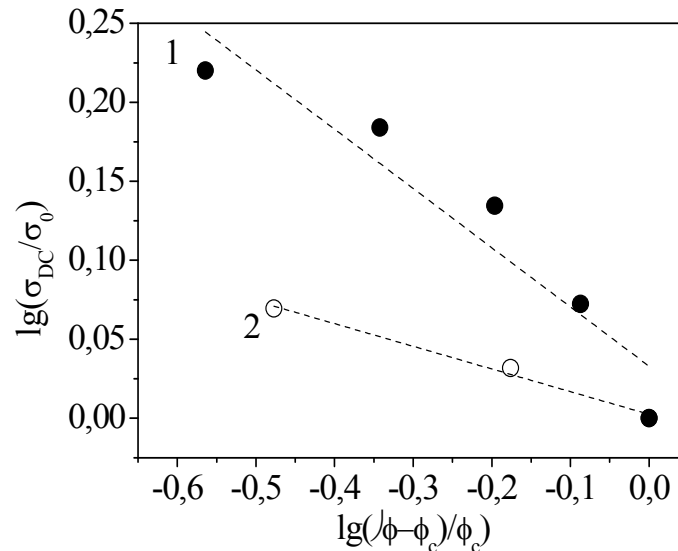


Рис. 3.13. Апроксимація експериментальних даних електропровідності для систем ПЕГ-400/КНТ (мод) (1) та ПЕГ-400/КНТ (немод.) (2) за рівнянням 3.2 (в приведених координатах).

Значення нахилів для досліджуваних систем мають значні відмінності і становлять  $s = 0,15$  та  $s = 0,32$  для систем ПЕГ-400/КНТ та ПЕГ-400/КНТ-ОН, відповідно. Менші значення критичних індексів за теоретичні для 3-вимірного кластера можуть бути пояснені як і у попередніх випадках анізотрією частинок наповнювача.

3.1.4. Вплив умов змішування на перколяційну поведінку систем ПЕГ-400/КНТ. Для дослідження впливу умов змішування використовували системи на основі поліетиленгліколю ПЕГ-400 та багат шарових КНТ виробництва ВАТ «Спецмаш». Зразки були приготовані методом ультразвукового (УЗ) та механічного змішування. Ультразвукове змішування відбувалось за допомогою диспергатора УЗДН-2Т за частоти ультразвуку 22 кГц та потужності 400 Вт. Механічне змішування відбувалось за допомогою механічної мішалки за швидкості обертання



300 об/хв. і діаметра гвинта 15 мм. Час УЗ змішування варіювався і становив 0,5, 2,5, 5,0 і 10,0 хв., механічного змішування становив 5 хв. Вміст наповнювача становив  $0,0005 \div 0,0074$  об. ч.

Результати досліджень електропровідності для систем ПЕГ400/КНТ, отриманих за допомогою ультразвукової диспергації та механічного змішування, представлені на рис. 3.14.

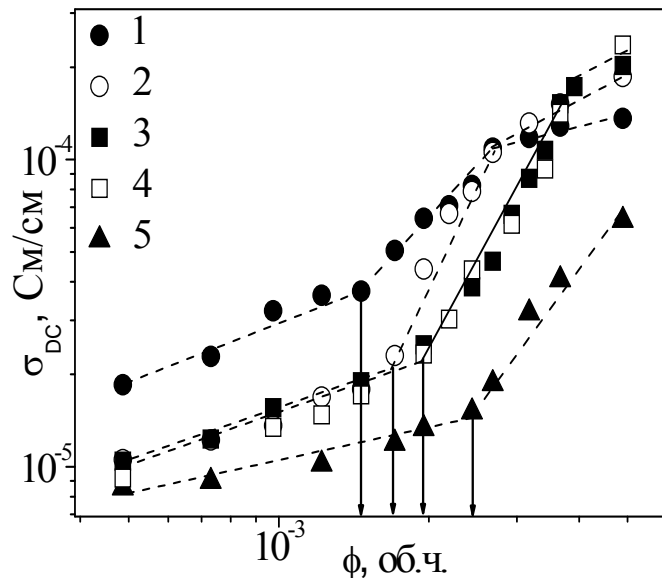


Рис. 3.14. Концентраційні залежності електропровідності для систем ПЕГ400/КНТ: 1 - УЗ 0,5 хв., 2 - УЗ 2,5 хв., 3 - УЗ 5 хв., 4 - УЗ 10 хв., 5- механічне змішування 5 хв.

Як видно з рис. 3.14, варіювання часу та способу диспергації КНТ в олігомері призводить як до зміни електропровідності в системі в області до порогу перколяції, що може бути пов'язано з різною морфологією сформованих агрегатів, так і до зміни порогів перколяції. Найменші значення порогу перколяції  $\phi_c = 0,0015 \pm 0,0001$  спостерігаються при УЗ диспергуванні протягом 0,5 хв. (кр. 1 на рис. 3.14). Збільшення часу диспергування призводить до поступового зміщення порогу перколяції у бік більших концентрацій КНТ. При цьому при УЗ диспергуванні більше 5 хв. поріг перколяції практично не змінюється (кр. 3, 4 на рис. 3.14). При механічному змішуванні поріг перколяції був найбільшим  $\phi_c = 0,0026 \pm 0,0001$ .

Для пояснення ефектів, що спостерігаються на перколяційних

залежностях  $\sigma_{DC}(\phi)$ , проводили мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії для досліджуваних систем представлені на рис. 3.15.

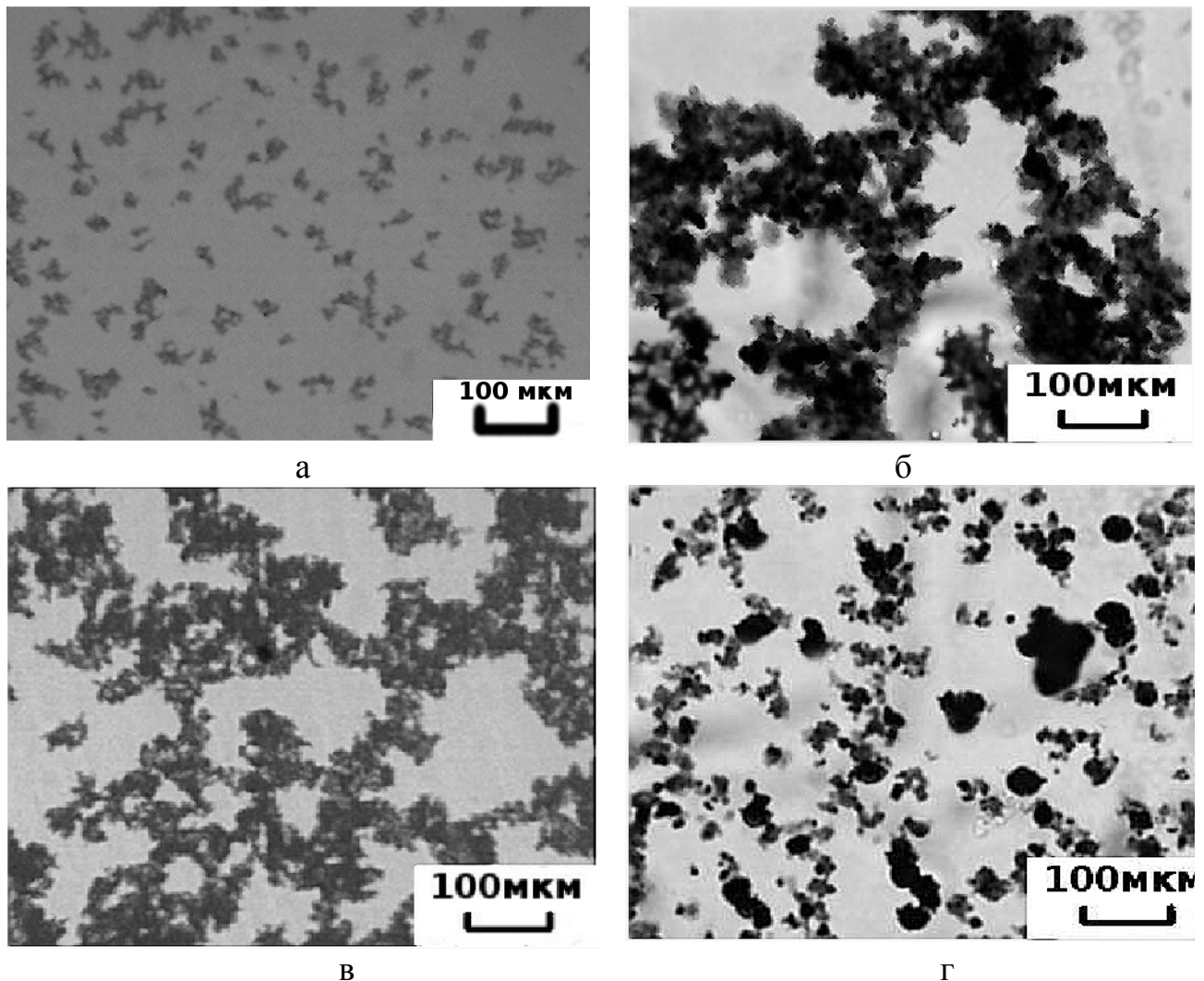


Рис. 3.15. Мікрофотографії для систем ПЕГ400/КНТ: а – 0,0005 КНТ, УЗ 5 хв.; б – 0,0024 КНТ, УЗ 0,5 хв.; в – 0,0024 КНТ, УЗ 5 хв.; г – 0,0024 КНТ, механічне змішування.

Перша мікрофотографія (рис. 3.15, а) характеризує типову картину до порогу перколяції: система нез'язаних або мало зв'язаних окремих кластерів, неперервний кластер відсутній. На рис. 3.15 (б, в і г) представлені мікрофотографії в області перколяції (або близькій) для різних режимів змішування. Як видно з представлених рисунків, фазова структура кластерів змінюється в залежності від режиму змішування. При мінімальному часі змішування ультразвуком (рис. 3.15 б) формується перколяційна сітка

наповнювача у вигляді двох «квазіфаз»: розпушеної з добре розвинутою поверхнею (сірі області фази наповнювача) та щільної (темні області).

При УЗ диспергуванні протягом 5 хв. та більше (рис. 3.15 в) всі агрегати КНТ розпушуються, а щільні агрегати практично відсутні. При механічному змішуванні (рис. 3.15 г) розпушування агрегатів КНТ є незначним і практично весь наповнювач перебуває у вигляді щільних агрегатів (темні області на рисунку).

Таким чином, зміна перколяційної поведінки (порогу перколяції) та провідності (область до порогу перколяції) в системі ПЕГ400/КНТ в залежності від режиму змішування пов'язана з особливостями структурування нанопоповнювача в матриці. При диспергуванні УЗ протягом 0,5 хв. розпушується певна кількість КНТ, які і формують перколяційний кластер. При цьому руйнування нанотрубок практично не відбувається досить велика кількість наповнювача перебуває у вигляді окремих нанотрубок та в агрегованому стані. Наявність значної кількості окремих нанотрубок пояснює найбільш високий рівень провідності в області до порога перколяції (рис. 3.14, кр. 1). Збільшення часу диспергації ультразвуку, як видно з рис. 3.14 (кр. 2, 3, 4), призводить до зсуву порогу перколяції в бік більших концентрацій. При збільшенні часу диспергації відбувається ефективне руйнування як агрегатів, так і нанотрубок. При цьому відбувається реакрація окремих КНТ, що зменшує рівень провідності системи в області до порога перколяції. При механічному змішуванні, наповнювач переважно перебуває у вигляді крупних агрегатів (зменшення ефективного аспектного відношення), кількість контактів між нанотрубками мала, і тому поріг перколяції збільшується. Оскільки наповнювач за такого режиму практично не розпушується, а отже фаза, що складається з окремих КНТ практично повністю відсутня (або мала), то це і призводить до ще більшого зменшення рівнів провідності в області до перколяції.

На рис. 3.16 представлені результати апроксимації за скейлінговими рівняннями (3.1) (після перколяції) та (3.2) (до перколяції), відповідно.

Експериментальні дані представлені в приведених координатах для можливості порівняння особливостей перколяційної поведінки наповнених систем для різних методів змішування.

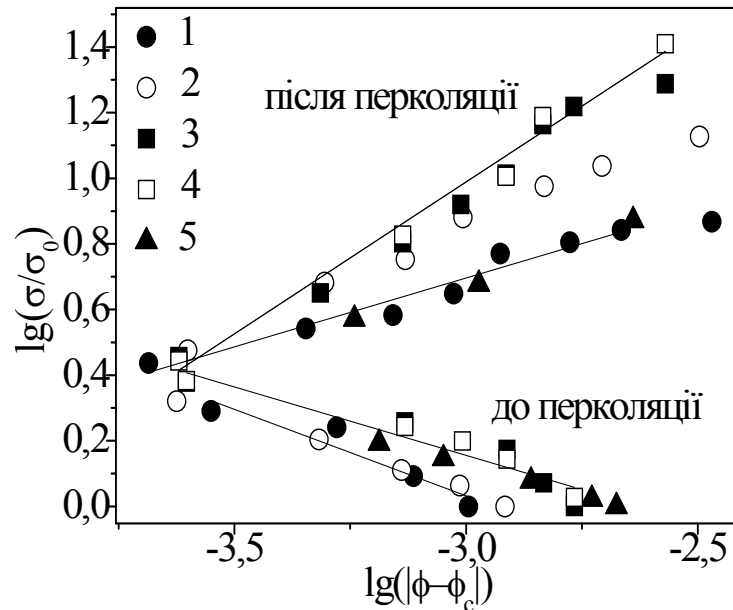


Рис. 3.16. Апроксимація скейлінговими рівняннями (в приведених координатах) експериментальних даних електропровідності для систем ПЕГ-400/КНТ, що виготовлені при різних умовах.

Перколяційні параметри систем ПЕГ-400/КНТ приготованих в різних умовах приведені в таблиці 3.1. Як видно з таблиці 3.1, варіювання режиму змішування КНТ в ПЕГ-400 призводить не тільки до зміщення порогу перколяції, а й значно впливає на критичний індекс  $t$ . Останнє підтверджує наше припущення про зміну морфології перколяційного кластера за різних режимів змішування.

Таблиця 3.1

Значення перколяційних параметрів  $\phi_c$ ,  $t$  та  $s$  для системи ПЕГ400/КНТ, виготовлених при різних умовах.

Метод приготування	$\phi_c$	$t$	$s$
УЗ 0,5 хв.	0,0015±0,0001	0,85	0,44
УЗ 2,5 хв.	0,0017±0,0001	1,22	0,32
УЗ 5 хв.	0,0022±0,0001	1,26	0,36
УЗ 10 хв.	0,0022±0,0001	1,30	0,4
Механічне змішування	0,0026±0,0001	0,60	0,34

Значення критичного індексу  $t$  при УЗ диспергуванні протягом 2,5, 5 та 10 хв. близькі до теоретичного для двомірної системи ( $t=1,3$ ). Суттєві відхилення значень  $t$  для систем отриманих УЗ змішуванням протягом 0,5 хв. та механічним змішуванням може бути пов'язана зі зміною форми та розмірів агрегатів [120]. На відміну від скейлінгових показників  $t$ , критичні показники до порогу перколяції  $s$  показують достатньо вузьке розподілення значень. Така поведінка може свідчити про подібність процесів, що приводять до збільшення провідності перед порогом перколяції. Проте, на даний момент перколяційна поведінка в системах ПЕГ400/КНТ за варіюванням умов приготування не є повністю дослідженою і потребує додаткових досліджень.

Таким чином, дослідження перколяційної поведінки в системі ПЕГ400/КНТ показали, що електричні властивості в таких системах значною мірою визначаються режимами змішування наповнювача і матриці. Прогнозована ж варіація режимів змішування дає можливість цілеспрямовано регулювати властивості наповнених композитів, що дуже важливо для сучасних технологій.

### 3.2. Дослідження електрофізичних властивостей систем ППГ-425/КНТ

3.2.1. Перколяційна поведінка системи ППГ-425/КНТ. Для дослідження перколяції використовували системи на основі ППГ-425 (Merck) та КНТ (ВАТ «Спецмаш»). Умови приготування сумішей методом УЗ змішування були аналогічні до попередніх для систем на основі ПЕГ-400. Час диспергації для всіх зразків був однаковий і становив 5 хв. Вміст наповнювача варіювався в межах 0,0004÷0,0089 (0,1÷2 %). Дослідження електричних та діелектричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії на базі імпедансметра Z-2000 в діапазоні частот 6 Гц÷2 МГц при амплітуді синусоїдальної напруги 0,125 В. Зразки поміщали в діелектричну комірку і вимірювали дійсну ( $Z'$ ) та уявну частини імпедансу ( $Z''$ ). Зазор між електродами  $d$  становив в

середньому 0,11 мм. З отриманих залежностей  $Z''(Z')$  (діаграми Коула Коула) знаходили питому провідність при постійному струмі  $\sigma_{DC}$  за методикою описаною для системи на основі матриці ПЕГ-400.

На представленій залежності (рис. 3.17) ми бачимо типову для явища електричної перколяції поведінку.

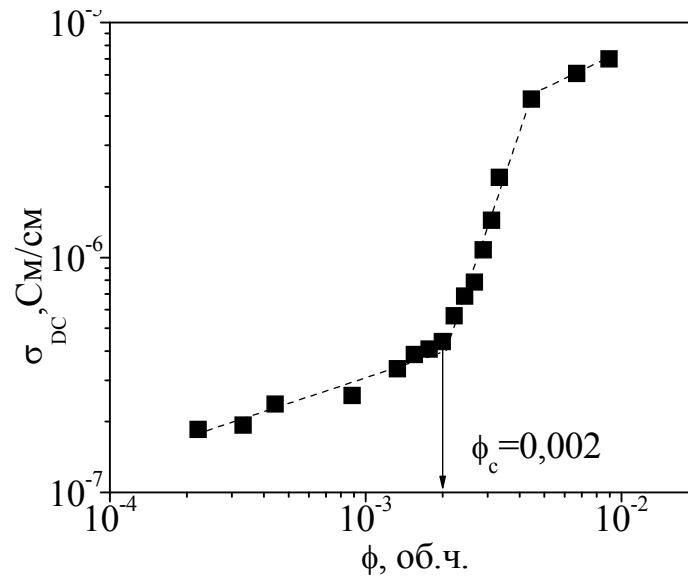


Рис. 3.17. Концентраційна залежність електропровідності для системи ППГ-425/КНТ.

До концентрації наповнювача 0,002 спостерігається поступова зміна електропровідності зі збільшенням вмісту нанотрубок. При критичній концентрації  $\phi_c = 0,0020 \pm 0,0001$  в системі спостерігається стрибкоподібне зростання електропровідності на 1,5 порядки, що пояснюється утворенням перколяційного кластера з електропровідних нанотрубок. Морфологія кластерів в системі ППГ-425/КНТ досліджувалась за допомогою оптичної мікроскопії. Мікрофотографії для систем з вмістом нанотрубок 0,0018, 0,0022 та 0,0067 представлені на рис. 3.18.

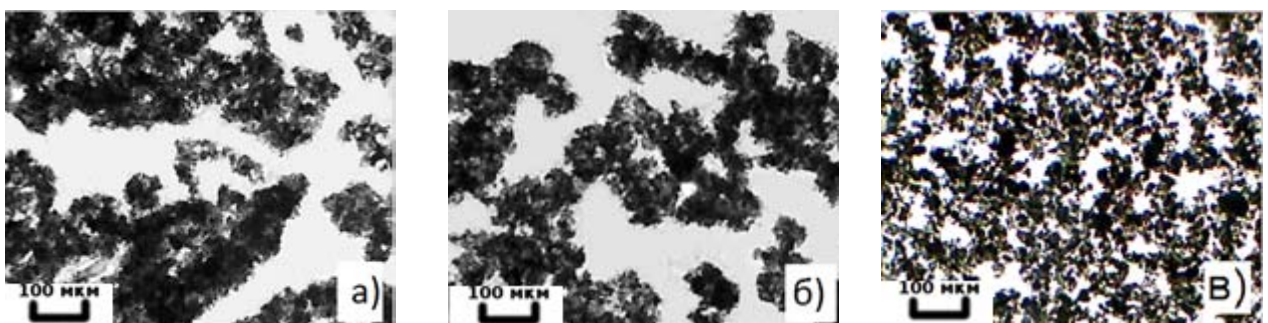


Рис. 3.18. Мікрофотографії систем ППГ425-КНТ а) 0,0018 КНТ; б) 0,0022 КНТ; в) 0,0067 КНТ.

Як можна бачити з приведених мікрофотографій на до порогу перколяції на рис. 3.18 (а) спостерігається розвинена структура кластерів, проте суцільний перколяційний кластер не утворюється. При вмісті нанотрубок 0,0022, спостерігається структура, що пронизує систему – перколяційний кластер (рис. 3.18 (б)). Для систем з концентрацією нанотрубок, що набагато більша порогу перколяції на мікрофотографіях можна побачити розгалужену сітку наповнювача з великою кількістю нанотрубок (рис. 3.18 (в)). Як можна побачити, з наведених мікрофотографій, морфологія кластерів КНТ в аморфній матриці в цілому аналогічна такій для аморфно-кристалічної матриці ПЕГ-400 і корелює з даними електропровідності.

Аналіз концентраційних залежностей проводили за допомогою скейлінгових рівнянь (3.1) та (3.2). Результати апроксимації експериментальних даних електропровідності за скейлінговим рівнянням 3.1 наведені в подвійних логарифмічних координатах на рис. 3.19.

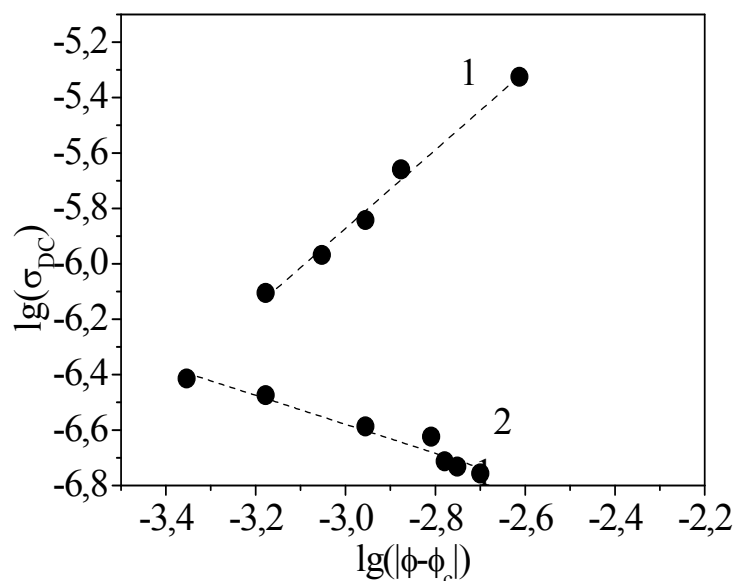


Рис. 3.19. Апроксимація експериментальних даних електропровідності системи ППГ-425/КНТ скейлінговими рівняннями (3.1) – кр. 1 та (3.2) –

кр. 2.

Як видно з даного рисунка, експериментальні дані адекватно описуються в рамках скейлінгового підходу. В результаті проведеної апроксимації методом найменших квадратів за скейлінговим законом (3.1) та (3.2) були отримані значення критичних індексів  $t = 1,42 \pm 0,05$  та  $s = 0,51 \pm 0,04$ . Менші за теоретичні значення  $t$  та  $s$  як і у попередніх випадках можуть бути пояснені процесами агрегації наповнювача [26, 55, 94], та його анізотрією [96, 98].

3.2.2. Провідність та діелектрична проникність при змінному струмі для системи ППГ-425/КНТ. Для отримання більш детальної інформації про мікроструктуру формуємого перколяційного кластера в ППГ-425 досліджували провідність та діелектричну проникність при змінному струмі. Частотні залежності  $\sigma'(\omega)$  та  $\varepsilon'(\omega)$  представлені на рис. 3.20.

Поблизу порога перколяції частотні залежності провідності при змінному струмі  $\sigma_{AC}$  та діелектричної проникності можна описати за допомогою наступних скейлінгових законів [18, 95, 121]:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^x, \quad (3.3)$$

$$\varepsilon'(\omega) \propto \omega^{-y}, \quad (3.4)$$

де критичні індекси  $x$  та  $y$  зв'язані між собою як:  $x+y=1$ . Залежності  $\sigma'(\omega)$  та  $\varepsilon'(\omega)$  можна описати в межах однієї з двох існуючих моделей [57, 102, 122, 123]: моделі міжкластерної поляризації та моделі аномальної дифузії.

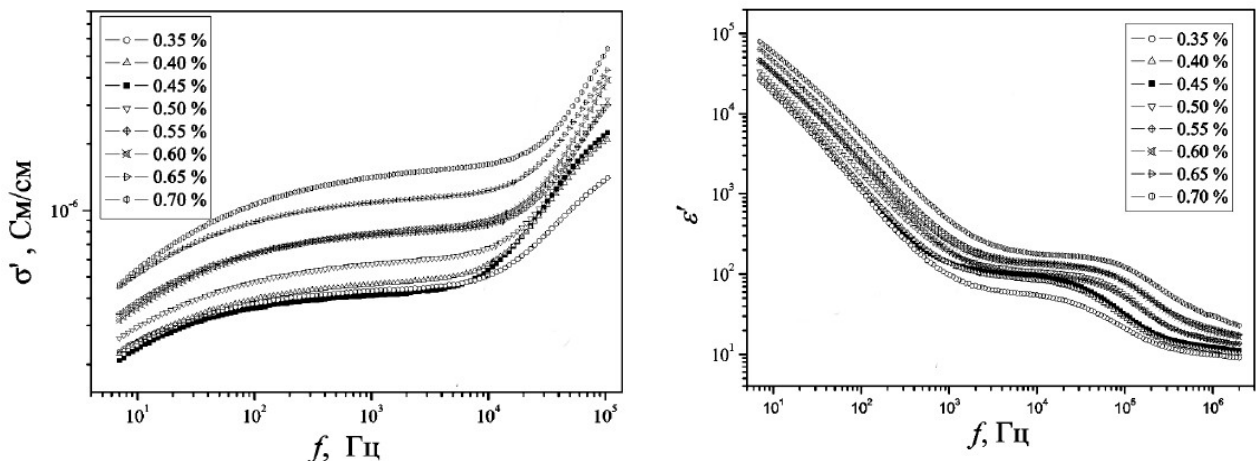




Рис. 3.20. Частотна залежність електропровідності при змінному струмі для систем ППГ-425/КНТ.

Для моделі міжкластерної поляризації провідність наповнених систем описується за допомогою еквівалентної схеми резистор-конденсатор. У даній моделі резистором виступають електропровідні кластери КНТ, а конденсатором – проміжки між цими кластерами. При концентраціях набагато більших за критичну загальна провідність системи переважно визначається вкладом КНТ, завдяки утворенню великої кількості неперервних перколяційних каналів. У цьому випадку, вклад ємності міжкластерних проміжків незначний. З іншого боку, при концентраціях КНТ поблизу порогу перколяції, утворюється незначна кількість неперервних кластерів, тому вклад міжкластерної ємності дуже великий. З точки зору моделі міжкластерної поляризації між перколяційними скейлінговими показниками  $t$  та  $s$  та степеневими показниками  $x$  та  $y$  існують співвідношення [42, 102]:

$$x = \frac{t}{t+s}, \quad (3.5)$$

$$y = \frac{s}{t+s}. \quad (3.6)$$

В моделі аномальної дифузії приймають до уваги процеси дифузії в перколяційному кластері. Дифузія у фрактальному середовищі протікає з іншою швидкістю, ніж у звичайному. Таку дифузію називають аномальною. Кластер розглядається як фрактальний об'єкт на масштабах менших за певну довжину  $\xi$ , при більшому масштабі кластер є однорідним. Час за який електрон проходить відстань  $\xi$  становить:

$$\tau \propto \xi^{d_w} \propto |\phi - \phi_c|^{-v d_w}, \quad (3.7)$$

де  $d_w$  – фрактальна розмірність випадкових блукань електрону  $v$  – критичний індекс радіуса кореляції. Таким чином існує певна частота змінного електричного поля  $\omega_c$ . При  $\omega < \omega_c$  електрон проходить відстань більшу за  $\xi$ , тобто рухається в однорідному середовищі, а дифузія є нормальною. При  $\omega > \omega_c$  електрон проходить відстань меншу  $\xi$ , рухаючись в фрактальному

середовищі. Дифузія в цьому випадку є аномальною. Критична частота пов'язана запишеться як:

$$\omega_c \propto \frac{1}{\tau} \propto |\phi - \phi_c|^{vd_w}. \quad (3.8)$$

Критична частота на діаграмі Бode (залежності  $\sigma_{AC}(\omega)$ ) відповідає частоті переходу від залежності типу  $\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC}$ , до  $\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + a\omega^n$ , де  $a$  – стала,  $n$  – показник ступеню. Згідно моделі аномальної дифузії критичні індекси  $x$  та  $y$  визначаються як [122]:

$$x = \frac{t}{v(2 + \theta)}, \quad (3.9)$$

$$y = \frac{2v + \beta}{v(2 + \theta)}, \quad (3.10)$$

де  $\theta = (t - \beta)/v$ ,  $\beta$ ,  $t$ ,  $v$  — скейлінгові показники;  $\beta = 0,41$  та  $v = 0,88$ .

Проаналізуємо експериментальні залежності  $\sigma'(\omega)$  та  $\varepsilon'(\omega)$  в рамках наведених підходів. Як видно з рис. 3.20, для всіх приведених концентрацій в області низьких частот спостерігається зменшення електропровідності завдяки ефекту блокування електродів. На більш високих частотах електропровідність майже не залежить від частоти змінного струму, і спостерігається плато. Для моделі міжкластерної поляризації поява плато може бути пояснена найбільшим вкладом саме резистивної складової еквівалентної схеми. Для моделі аномальної дифузії поява такого плато свідчить про транспорт в нефрактальному середовищі і, відповідно, режимом нормальної дифузії.

Починаючи з певної критичної частоти  $\omega_c$ , відбувається зростання електропровідності за степеневим законом  $\sigma_{AC}(\omega) \sim \omega^n$ . З точки зору моделі міжкластерної поляризації до вкладу резисторної частини еквівалентної схеми додається вклад ємнісної частини. З точки зору моделі аномальної дифузії на частотах, починаючи з критичної, електрони в кластері проходять відстані менші кореляційної довжини, і їх транспорт відбувається в фрактальному середовищі. Зростання провідності з частотою в цій моделі

пов'язане з аномальною дифузією електронів в перколяційному кластері.

Використовуючи формули (3.5), (3.6) та (3.9), (3.10), були розраховані критичні індекси  $x$  та  $y$ . Експериментальні та розраховані значення критичних індексів для ППГ-425/КНТ представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Критичні індекси для системи ППГ-425/КНТ

Скейлінг (експеримент)		Експериментальні дані (рів. 3.3, 3.4)		Аномальна дифузія (розрахунок)		Міжкластерна поляризація (розрахунок)	
$t$	$s$	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$
1,42	0,42	0,79	0,19	0,51	0,49	0,77	0,23

В лівій частині таблиці 3.2 представлені дані, що були отримані за рівняннями (3.1) та (3.2) для параметрів  $t$  та  $s$  і за рівняннями (3.3), (3.4) для параметрів  $x$  та  $y$  на основі експериментальних даних. В правій частині таблиці представлені дані, що були розраховані на основі рівнянь (3.5), (3.6) та (3.9), (3.10) в рамках моделі міжкластерної поляризації та аномальної дифузії, відповідно. Як можна бачити для параметрів  $x$  та  $y$ , що були отримані з експериментальних даних, значення дуже близькі до значень, що отримані в результаті розрахунку для моделі міжкластерної поляризації [57, 95, 124]. Отже, саме ця модель найкраще підходить для опису системи ППГ425-КНТ.

Таким чином, в системі ППГ-425/КНТ спостерігається перколяційна поведінка електропровідності, яка супроводжується геометричним переходом, який можна спостерігати на мікрофотографіях. Встановлено, що в системі поріг перколяції становить  $\phi_c = 0,002$ , а критичні показники  $t = 1,42$  та  $s = 0,42$  мають значення, що відрізняються від теоретичних. Показано, що в системах ППГ-425/КНТ при дослідженні при змінному струмі моделювання з використанням моделі міжкластерної поляризації показує найбільшу відповідність експериментальним даним.

3.2.3. Особливості релаксаційних процесів в системі ППГ-425/КНТ поблизу порогу перколяції. Використання імпедансної спектроскопії дозволяє також вивчити

релаксаційні процеси в області перколяційного переходу. З вимірних даних імпедансу  $Z'$  та  $Z''$  можна розрахувати діелектричну проникність  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  та електричні модулі  $M'$ ,  $M''$  систем. Ці данні доповнюють одне одного, що дозволяє детально вивчити релаксаційні властивості. Значення дійсної та уявної частин електричного модуля, та діелектричної проникності були розраховані за формулами :

$$M' = 2\pi f C_0 Z'' , \quad (3.11)$$

$$M'' = 2\pi f C_0 Z' , \quad (3.12)$$

$$\varepsilon' = \frac{M'}{M'^2 + M''^2} , \quad (3.13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{M''}{M'^2 + M''^2} , \quad (3.14)$$

де  $C_0$  – ємність пустої комірки,  $f$  – частота змінного струму. На рис. 3.21 представлені частотні залежності діелектричних втрат для систем ППГ-425/КНТ. Високі значення  $\varepsilon''$  при низьких частотах пов'язані з ефектом блокування електродів.

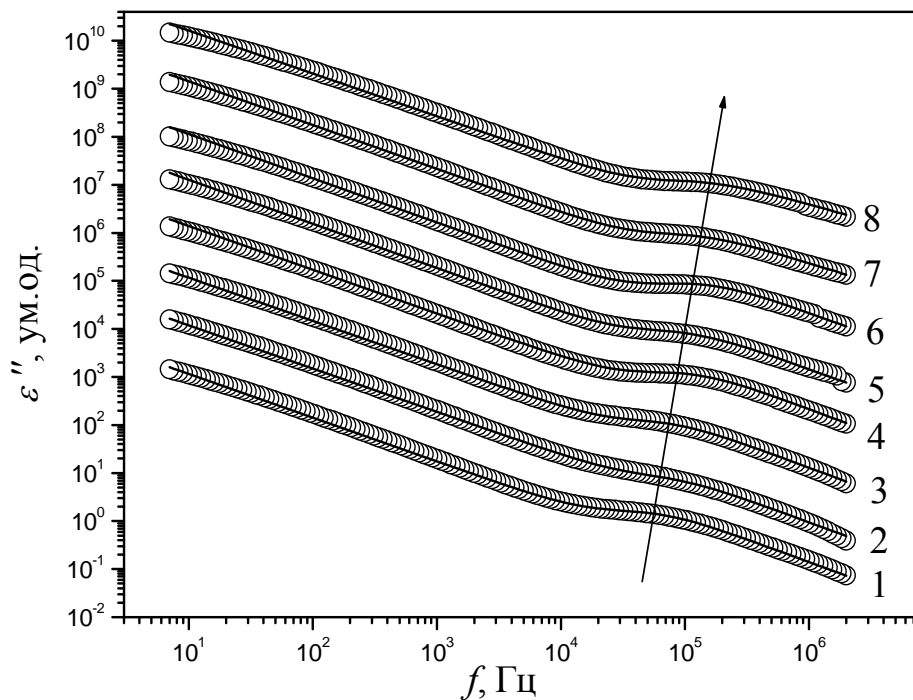


Рис. 3.21. Залежність уявної частини діелектричної проникності від частоти для систем ППГ-425/КНТ. Вміст наповнювача: 1 – 0,0016, 2 – 0,0018,

3 – 0,002, 4 – 0,0022, 5 – 0,0024, 6 – 0,0027, 7 – 0,0029, 8 – 0,0031. Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація емпіричною функцією Гавриляка-Негамі.

Ізотерми  $\varepsilon''$  (рис. 3.21) в області високих частот мають немонотонний характер і виявляють слабо виражені максимуми, які відповідають  $\alpha$ -релаксації. З ростом концентрації нанотрубок вершини цих максимумів, як показано стрілкою на рис. 3.21, зсуваються в область більш високих частот.

Для кількісного аналізу діелектричних спектрів була використана емпірична функція, яка враховує вклад релаксації провідності та  $\alpha$ -релаксації:

$$\varepsilon'' \omega = k\omega^{-s} + \frac{\Delta\varepsilon'(\sin(\beta\theta))}{\left(1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\right)^{\frac{\beta}{2}}}, \quad (3.15)$$

$$\theta = \arctan \left( \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right), \quad (3.16)$$

де  $\tau$  – характеристичний час  $\alpha$ -релаксації, який відповідає частотному максимуму  $f_{max}$  на спектрі  $\varepsilon''(f)$ ,  $\tau = 1/2\pi f_{max}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – параметри, які описують вклад  $\alpha$ -релаксації,  $s$ ,  $k$  – параметри, які описують вклад релаксації провідності.

Емпірична функція (3.15) у своєму складі має два доданки. Перший доданок враховує вклад релаксації провідності в спектрі  $\varepsilon''(f)$  (низькочастотна область), другий – вклад  $\alpha$ -релаксації (високочастотна область). Вклад  $\alpha$ -релаксації описується відомою дисперсною функцією Гавриляка – Негамі [125, 126]

Результат апроксимації емпіричною функцією (3.15) частотних залежностей уявної частини діелектричної проникності представлено суцільною лінією на рис. 3.21. Значення параметрів апроксимації наведені в табл. 3.3.

Таблиця. 3.3

Значення параметрів апроксимації емпіричною функцією Гавриляка-Негамі залежностей  $\varepsilon''(f)$  наноккомпозитів ППГ-КНТ

Вміст КНТ	$k \cdot 10^6$	$s$	$\Delta\varepsilon'$	$\alpha 10^{-3}$	$\beta$	$\tau \cdot 10^{-6}, \text{с}$
0,0016	2	0,91	81	10	0,98	3,2
0,0018	2	0,90	31	9	0,99	2,2
0,002	2	0,90	57	7	0,99	2,4
0,0022	3	0,91	86	5	0,99	1,6
0,0024	4	0,92	79	3	0,95	1,8
0,0027	4	0,92	106	2	0,95	1,3
0,0029	5	0,91	103	1	0,8	1,7
0,0031	5	0,89	146	1	0,75	1,4

З табл. 3.3 видно, що зі зростанням вмісту нанонаповнювача спостерігається зменшення часу  $\alpha$ -релаксації. Отже, в області перколяційного переходу, час релаксації зменшується нелінійно зі зростанням вмісту наповнювача.

Для подальшого аналізу використовували функції електричних модулів, які дозволяють уникнути маскування релаксації провідності поверхневими ефектами. На рис. 3.22 представлені частотні залежності уявної частини електричного модуля для наноккомпозитів на основі ППГ. На залежностях  $M''(f)$  при низьких частотах спостерігаються максимуми, які пов'язують з ефектами релаксації провідності. Зі зростанням вмісту наповнювача вершини цих максимумів, як показано стрілкою на рис. 3.22, зсуваються в область високих частот. Крім того, на залежностях  $M''(f)$  при високих частотах спостерігаються ознаки максимуму. Даний максимум пов'язують з локальною сегментальною рухливістю олігооксиалкіленгліколієвих ланцюгів ( $\alpha$ -релаксацією).

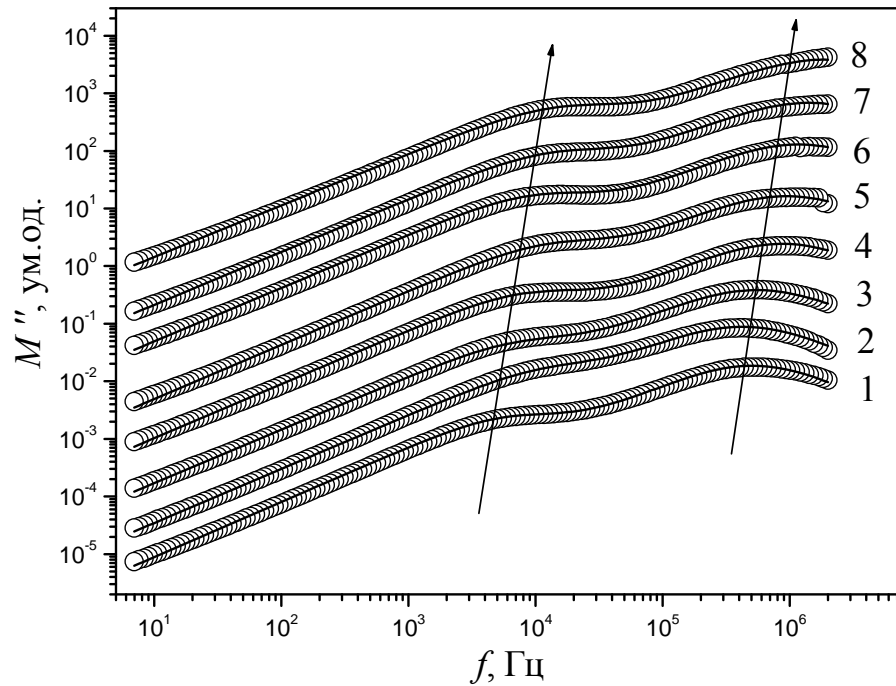


Рис. 3.22. Залежність уявної частини електричного модуля від частоти для нанокompозитів на основі ППГ-КНГ. Вміст наповнювача: 1 – 0,0016, 2 – 0,0018, 3 – 0,002, 4 – 0,0022, 5 – 0,0024, 6 – 0,0027, 7 – 0,0029, 8 – 0,0031. Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимація функцією Гавриляка-Негамі.

Для кількісного аналізу спектра уявної частини комплексного електричного модуля була використана емпірична функція виду:

$$M''(\omega) = \frac{\Delta M'(\sin(\beta\theta_1))}{\left(1 + 2(\omega\tau_1)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_1)^{2(1-\alpha)}\right)^{\frac{\beta}{2}}} + \frac{\Delta M'(\sin(\beta\theta_2))}{\left(1 + 2(\omega\tau_2)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_2)^{2(1-\alpha)}\right)^{\frac{\beta}{2}}} \quad (3.17)$$

де  $\Delta M' = M'_u - M'_r$ ,  $\tau_1$  та  $\tau_2$  – характеристичні часи релаксації провідності та  $\alpha$ -релаксації, які відповідають частотним максимумам  $f_{m1M''}$  та  $f_{m2M''}$  на спектрі  $M''(f)$ ,  $M_u$  та  $M_r$  – низькочастотна та високочастотна границя дійсної частини електричного модуля,  $\alpha$ ,  $\beta$  – параметри, які описують розподіл часів релаксації,  $\theta_1$  та  $\theta_2$  знаходяться за формулою (3.16) для часів  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , відповідно.

Результат апроксимації емпіричною функцією (3.17) частотних залежностей уявної частини електричного модуля представлено суцільною

лінією на рис. 3.22. Значення параметрів апроксимації наведені в табл. 3.4. З рис. 3.22 та табл. 3.4 видно, що з ростом концентрації КНТ спостерігається зміщення максимумів у високочастотну область, що вказує на зростання рухливості макромолекулярних сегментів та носіїв заряду.

Розподіл часів релаксації провідності та  $\alpha$ -релаксації для всіх досліджених систем відрізняються від Дебаївського ( $\beta$  близько до 1,  $\alpha \neq 0$ ). Релаксаційні ефекти, що мають місце на розглянутих залежностях  $M''(f)$ , свідчать про те, що рухливість олігооксиалкіленгліколієвих сегментів суттєво перевищує рухливість носіїв заряду. Важливою складовою діелектричних досліджень нанокомпозитів є аналіз ширини на половині висоти максимумів на залежностях  $M''(f)$ .

Значення напівширини максимумів релаксації провідності на залежностях  $M''(f)$  для всіх досліджуваних систем менші за одну частотну декаду. Згідно з [127], така величина напівширини свідчить про релаксаційні процеси, які відбуваються з єдиним часом релаксації. Останнє є характерною особливістю систем олігооксиалкіленгліколь/наноаповнювач, в яких скорегованість між мікроброунівським рухом ланцюгів і релаксацією провідності є надто слабкою [127].

Таблиця 3.4.

Значення параметрів апроксимації емпіричною функцією Гавриляка-Негамі залежностей  $M''(f)$  нанокомпозитів на основі ППГ-КНТ

Вміст КНТ	$\Delta M'$	$\alpha$	$\beta$	$f_{m1M''}$ , кГц	$f_{m2M''}$ , МГц
0,0016	0,08	0,04	0,98	6,67	0,49
0,0018	0,10	0,06	0,99	13,57	0,42
0,002	0,10	0,07	0,99	8,77	0,54
0,0022	0,07	0,06	0,98	9,96	0,85
0,0024	0,08	0,06	0,95	14,54	0,90
0,0027	0,06	0,07	0,99	11,54	1,16
0,0029	0,06	0,08	0,98	16,05	1,37
0,0031	0,05	0,10	0,99	17,84	1,85



Значення напівширини максимумів  $\alpha$ -релаксації є значно більшими за частотну декаду. Це свідчить про наявність розподілу часів релаксації і є також типовим для процесів структурної релаксації гнучколанцюгових макромолекул. На рис. 3.23 приведені залежності діелектричних характеристик системи.

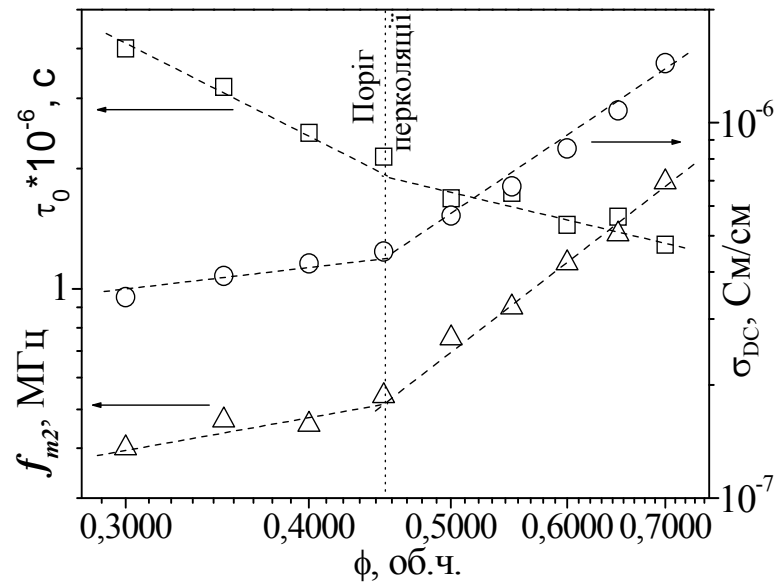


Рис. 3.23. Залежність діелектричних характеристик системи від вмісту нанотрубок:  $\square$ - час релаксації;  $\circ$ - провідність;  $\Delta$ - значення часу релаксації.

З рис. 3.23 видно, що при збільшенні вмісту нанотрубок у системі, характеристики змінюються нелінійно. Злами на всіх отриманих залежностях відповідають значенню порога перколяції для системи ППГ-КНТ, який становить 0,002. Отже, в області перколяційного переходу, діелектричні характеристики ведуть себе нелінійно, проявляючи перколяційну поведінку.

Для більш детального з'ясування процесів, які протікають у системах ППГ-КНТ поблизу області перколяційного переходу, використовували моделювання імпедансних спектрів методом еквівалентних схем [128–130]. Схематично модель структури систем з нанотрубками показано на рис. 3.24.

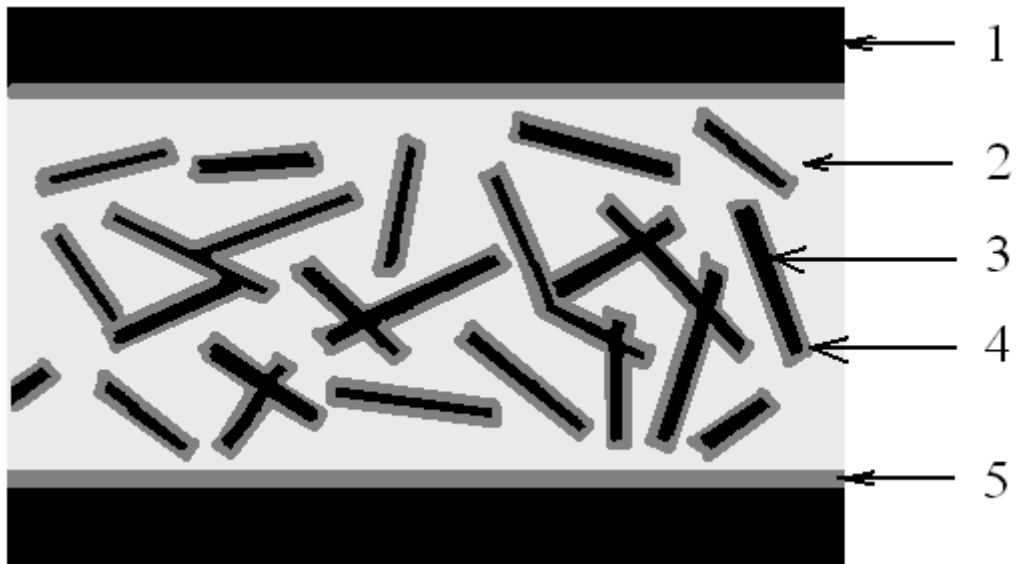


Рис. 3.24. Схематичне зображення моделі структури системи ППГ-КНТ: 1 – металевий електрод, 2 – об’ємна фаза ППГ, 3 – КНТ, 4 – перехідний шар між ППГ та КНТ, 5 – перехідний шар між системою з нанотрубками та електродом.

Згідно з даною моделлю, між КНТ та матрицею і між електродом та наповненою системою утворюються перехідні шари, які мають значний вплив на діелектричні характеристики даних систем. Виходячи з даних модельних уявлень, для опису імпедансних спектрів досліджуваних нанокompatитів була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 3.25. Дана еквівалентна схема складається з трьох послідовно з’єднаних блоків, кожен з яких вносить свій вклад в імпеданс системи. Перший блок описує імпеданс об’ємної фази ППГ, другий – описує вклад перехідного шару електрод/наповнена система, а третій – характеризує процеси на межі розподілу ППГ/КНТ. Хоча, зазвичай імпеданс полімерних систем моделюють за допомогою паралельно з’єднаних конденсатора та резистора. Для більш повного розуміння процесів, які відбуваються на межі розподілу фаз, використовували елемент постійної фази, який є узагальненим та універсальним засобом для моделювання імпедансу широкого класу електрохімічних систем [131].

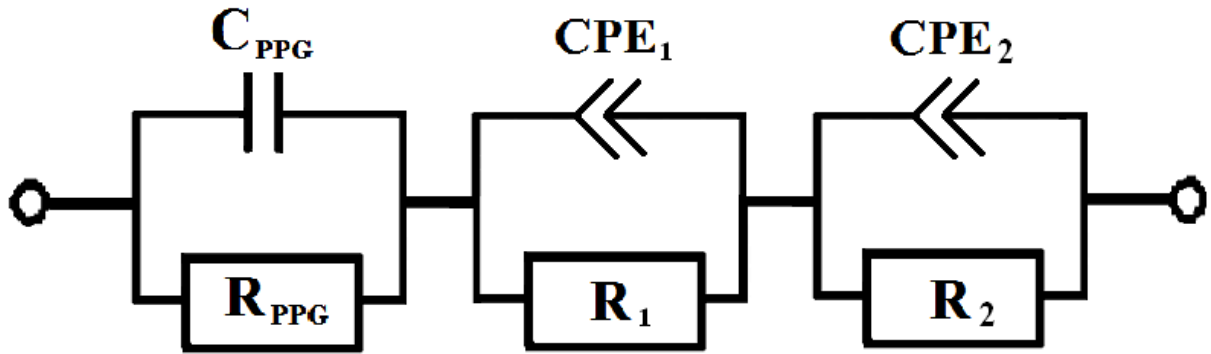


Рис. 3.25. Еквівалентна схема, для моделювання імпедансних спектрів нанокompозитів на основі ППГ-КНТ.  $C_{PPG}$  – ємність ППГ в об’ємі;  $R_{PPG}$  – опір ППГ в об’ємі;  $CPE_1$  – елемент постійної фази, який характеризує процеси на межі електрод/наповнена система;  $R_1$  – опір проміжної фази на межі електрод/наповнена система;  $CPE_2$  – елемент постійної фази, який характеризує процеси на межі ППГ/КНТ;  $R_2$  – опір проміжної фази на межі ППГ/КНТ.

Цей елемент може відобразити як експоненціальний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов’язаної з подоланням енергетичного бар’єру при переносі заряду і маси, так і імпедансну поведінку, викликану фрактальною структурою поверхні досліджуваного зразка. В даній моделі CPE використовується для компенсування неоднорідностей, а також вивчення фрактальної поведінки досліджуваних систем. Згідно з еквівалентною схемою, приведеною на рис. 3.25, повний імпеданс системи запишеться як:

$$Z = \frac{1}{i\omega\omega_{PPG} + \frac{1}{R_{PPG}}} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_1} C_1 + \frac{1}{R_1}} + \frac{1}{(i\omega)^{\alpha_2} C_2 + \frac{1}{R_2}}, \quad (3.18)$$

де  $C_1$  – «істинна» ємність перехідної фази електрод-наповнена система;  $C_2$  – «істинна» ємність перехідної фази олігомер-нанотрубки;  $\alpha = \varphi_{CPE}/90^\circ$ ,  $\varphi_{CPE}$  – зсув фаз, який не залежить від частоти, тому показник степеня CPE ( $\alpha$ ) також не залежить від частоти. Фаза  $\varphi_{CPE}$  майже завжди менша  $90^\circ$ , тому  $\alpha$  – менше 1, при умові  $\alpha=1$ , CPE перетворюється на конденсатор. На рис. 3.26 приведені

імпедансні спектри для систем на основі ППГ-КНТ, промодельовані з використанням еквівалентної схеми наведеної на рис. 3.25.

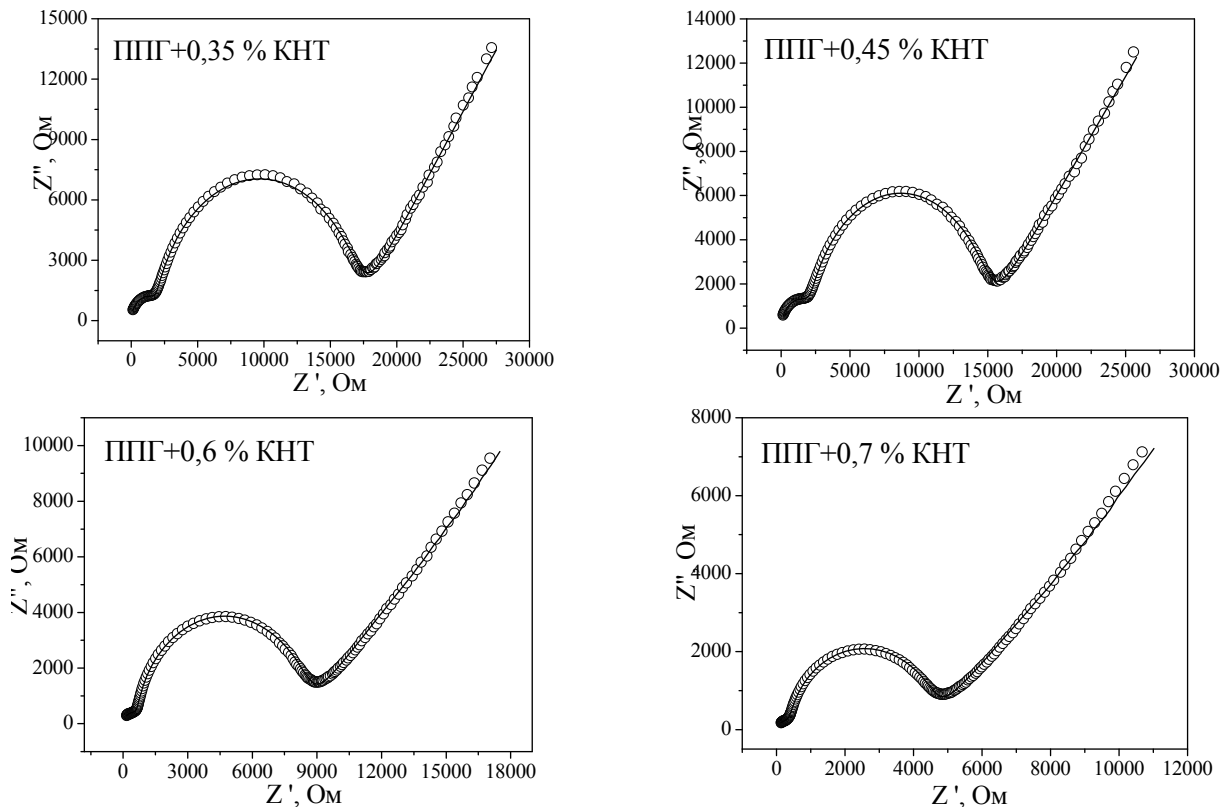


Рис. 3.26. Діаграми Коула-Коула для систем ППГ-425/КНТ з різним вмістом нанотрубок (позначений на графіках). Пусті кола – експериментальні дані, суцільна лінія – модель.

З рис. 3.26 видно, що модель повністю відповідає експериментальним даним, що свідчить про її достовірність. Результати моделювання імпедансних спектрів систем на основі КНТ, наведено в табл. 3.5. З даної таблиці видно, що зі зростанням вмісту наповнювача в системі, опір об'ємної фази ( $R_{\text{пфг}}$ ) знижується. Це свідчить про зростання провідності об'ємної фази за рахунок введення наповнювача з високою провідністю. Опір перехідного шару ППГ/КНТ зростає зі зростанням вмісту наповнювача. Цей факт пояснюється тим, що із-за значної агломерації нанотрубок, вони утворюють кластери, цим самим, зменшується питома поверхня наповнювача. Це призводить до зменшення площі перехідного шару, і, відповідно, до зниження провідності даної фази.

Параметри моделювання імпедансних спектрів ППГ-КНТ, використовуючи еквівалентну схему (рис. 3.23).

міст КНТ	$R_{PPG}$ , кОм	$C_{PPG}$ , нФ	СРЕ <sub>1</sub> (електрод/нанокомпозит)				СРЕ <sub>2</sub> (ППГ/КНТ)			
			$R_1$ , кОм	$C_1$ , нФ	$\alpha_1$	$D_1$	$R_2$ , МОм	$C_2$ , мкФ	$\alpha_2$	$D_2$
0,0016	15,0	3,4	1,7	0,17	1	2	1,0	6,4	0,58	2,72
0,0018	12,6	1,5	3,0	0,31	0,99	2,01	8,0	7,1	0,55	2,81
0,002	12,3	2,7	1,9	0,22	0,97	2,03	1,0	7,8	0,53	2,88
0,0022	10,3	2,2	0,9	0,24	0,95	2,05	1,0	10,3	0,53	2,88
0,0024	7,4	2,0	1,0	0,72	0,92	2,08	12,0	11,7	0,52	2,92
0,0027	7,6	2,7	0,6	0,60	0,94	2,06	15,7	9,8	0,52	2,92
0,0029	5,2	2,9	0,6	3,80	0,83	2,20	53,0	15,6	0,51	2,96
0,0031	3,9	3,6	0,3	4,40	0,84	2,19	90,9	15,3	0,50	3

Оскільки СРЕ зазвичай використовують для компенсування неоднорідностей на межах розподілу фаз, в деяких моделях пропонується описувати поведінку імпедансу у рамках фрактального підходу. Одна з таких теорій - теорія електроду з фрактальною поверхнею, запропонована Нікосом та Пайкоссі, встановлює взаємозв'язок між  $\alpha$  та фрактальною розмірністю  $D$  [57]:

$$\alpha = \frac{1}{D-1}. \quad (3.19)$$

У даному випадку, поверхня розподілу фаз не є абсолютно гладкою. Для неоднорідної фрактальної поверхні, фрактальна розмірність ( $D$ ) лежить в межах від 2 до 3. При таких значеннях  $D$  система є розгалуженою у всіх напрямках простору. Фрактальна поведінка спостерігається доки  $\alpha$  відмінна від 1. Значення для перехідних шарів наноккомпозитів на основі ППГ-КНТ, наведено в табл. 3.5. З табл. 3.5 видно, що фрактальна розмірність  $D$  перехідного шару електрод/наповнена система при концентрації КНТ 0,0016 рівна 2. Це свідчить про те, що при низькому вмісті КНТ (до перколяції), коли нанотрубки не утворюють кластери, поверхня розподілу між електродом та наповненою системою є гладкою. Після формування в структурі досліджуваної системи неперервних кластерів КНТ, проміжна фаза електрод/наповнена

система проявляє фрактальну поведінку. З аналізу фрактальної розмірності проміжної фази ППГ-425/КНТ, можна зробити висновок, що  $D$  поступово зменшується зі зростанням вмісту наповнювача. При вмісті нанотрубок 0,0031 (після перколяції) формується велика кількість неперервних кластерів з нанотрубок, що веде до заповнення КНТ майже всього простору об'ємної фази матриці, тому фрактальна розмірність рівна 3.

Отже, в результаті проведених досліджень, можна зробити висновок, що електричні та релаксаційні властивості нанокомпозитів на основі ППГ залежать від вмісту КНТ. За допомогою моделювання експериментальних даних емпіричною функцією Гавриляка-Негамі було встановлено, що зі збільшенням вмісту наповнювача час релаксації нанокомпозитів знижується. Показано, що значний вплив на процеси провідності в досліджуваних системах мають перехідні шари електрод/наповнена система та ППГ/КНТ. Виявлено, що досліджувані системи проявляють фрактальну поведінку.

3.2.4. Вплив неорганічної солі  $\text{LiClO}_4$  на перколяційну поведінку систем ППГ-425/КНТ. Концентраційна залежність електропровідності для потрійної системи ППГ-425/КНТ/ $\text{LiClO}_4$  представлена на рис. 3.27.

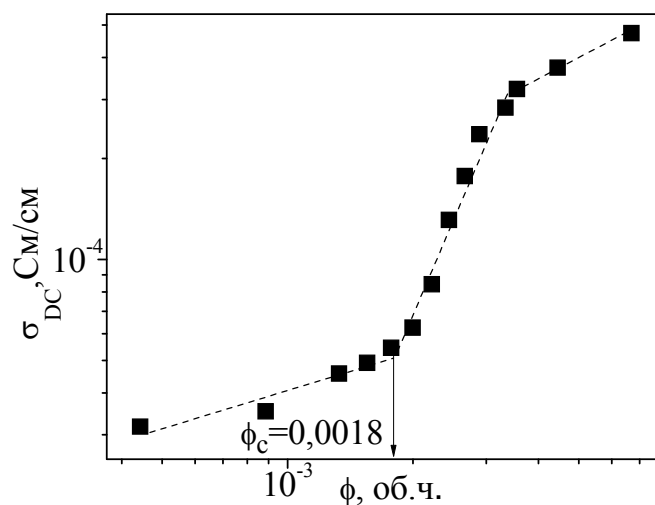


Рис. 3.27. Концентраційна залежність електропровідності ППГ-425/КНТ/ $\text{LiClO}_4$ .

Як можна побачити з наведеного рисунка, концентраційна залежність електропровідності для потрійної системи, як і для подвійної демонструє типову перколяційну поведінку. Починаючи з певної концентрації, в системі відбувається формування перколяційного кластера, що проявляється у суттєвому збільшенні електропровідності.

Визначений для системи поріг перколяції становить  $\phi_c = 0,0018 \pm 0,0001$ , що є дещо меншим за поріг перколяції в системі ППГ-425/КНТ без солі ( $\phi_c = 0,0020 \pm 0,0001$ ). Важливо відмітити, що додавання солі веде до значного збільшення електропровідності матриці ППГ-425. Також цей ефект спостерігається для всього концентраційного ряду нанотрубок. Таким чином, як і у випадку олігоетиленгліколієвої матриці, в системі ППГ-425/КНТ/LiClO<sub>4</sub> значну роль у електричному транспорті разом із перколяційним механізмом відіграє йонний перенос.

На рис. 3.28 представлено залежності електропровідності для систем ППГ-425/КНТ та ППГ-425/КНТ/LiClO<sub>4</sub> у приведених координатах. З графіку чітко видно різницю між значеннями порогів перколяції для систем ППГ-425/КНТ та ППГ-425/КНТ/LiClO<sub>4</sub>. Ефект зменшення порогу перколяції в системах на основі ППГ-425 може бути подібний до описаного ефекту зменшення порогу перколяції в системі ПЕГ-400/КНТ/LiClO<sub>4</sub>.

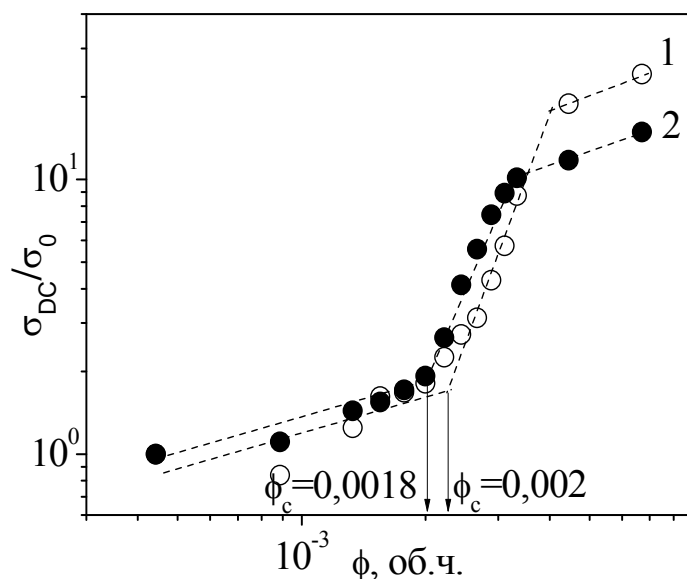


Рис. 3.28. Порівняння перколяційних залежностей систем на основі

ППГ-425 (1) та ППГ-425/LiClO<sub>4</sub> (2).

Отримані концентраційні залежності були проаналізовані в рамках скейлінгових уявлень за допомогою рівнянь (3.1) та (3.2) (рис. 3.29).

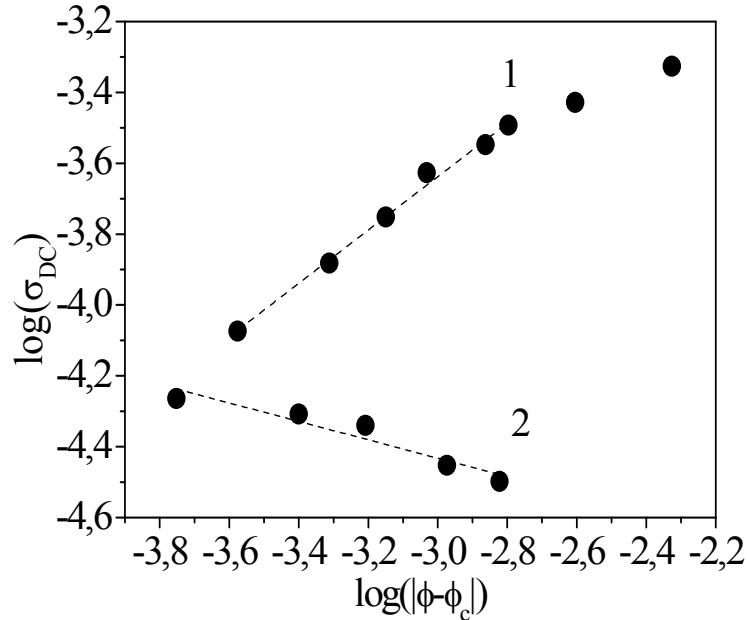


Рис. 3.29. Результати апроксимації експериментальних даних для системи ППГ-425/КНТ/LiClO<sub>4</sub> за рівняннями 3.1 та 3.2.

Результати апроксимації представлені на рис. 3.29. Розрахунки критичних індексів  $t$  та  $s$  показали, що як і у випадку олігоетиленгліколієвої матриці, додавання солі в олігопропіленгліколієву матрицю призводить до зменшення критичних індексів  $t=0,86\pm 0,04$ ;  $s=0,40\pm 0,02$ .

3.2.5. Вплив шаруватих силікатів на перколяційні властивості систем ППГ-425/КНТ. Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю та карбонанотрубок, наповнених шаруватим силікатом.

Як шаруватий нанопоповнювач використовували штучно синтезований лапоніту (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products. Перевод лапоніту в оргоноформу проводили за наступною методикою. Для полегшення перевodu ЛП в оргоноформу, останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1



моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання органомодифікованого лапоніту (ОЛП), одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, гексадецилтриметиламонійбромідом (СТАВ) виробництва компанії Aldrich, при температурі 75°C протягом 24 годин. Рихлий осад гексадецилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифугуванні і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100°C при залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст КНТ варіювали в межах складав  $0,0002 \div 0,0067$  (0,05÷1,5%), вміст шаруватого нанонаповнювача становив 0,1÷1%.

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих (до 4 нм) просторових впорядкованостей застосовували метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРР). Використовували  $\text{Cu K}_\alpha$  випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 0,154$  нм. Дослідження електричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну  $Z'$  та уявну  $Z''$  частини імпедансу. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 6 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм. Розрахунок провідності з дійсної частини імпедансу проводився за методикою описаною для систем ПЕГ-400/КНТ.

В першу чергу, було досліджено поведінку обох типів лапоніту в матриці ППГ-425. Лапоніт представляє собою «пакети» (тактоїди)

дископодібних частинок 25 нм в діаметрі та 1 нм в товщину. Відстань між такими частинками достатньо однорідна, що дає можливість вивчати структуру методом ШКРРП. На рис. 3.30 представлені криві дифракційного розсіювання рентгенівських променів.

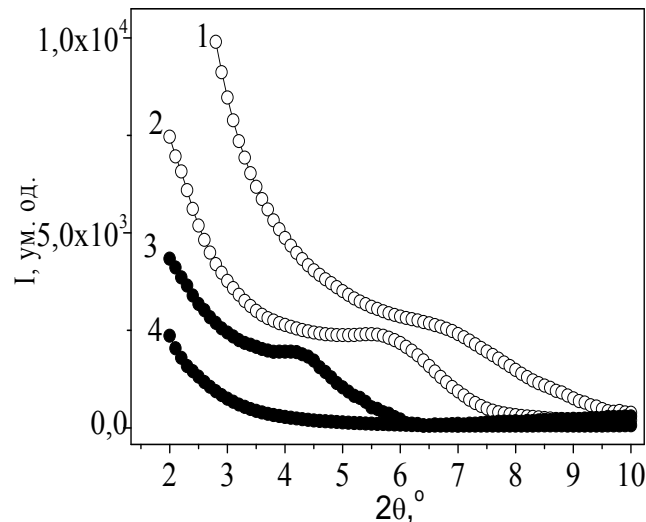


Рис. 3.30. Ширококутові дифрактограми для шаруватих наповнювачів (1 – ЛП, 2 – ОЛП) та нанонаповнених систем (3 – ППГ + 5 % ЛП, 4 – ППГ + 5 % ОЛП).

На рисунку 3.30 (кр. 1) показано дифрактограму немодифікованого лапоніту та типове брегівське впорядкування з періодичністю 1,3 нм. Брегівський період в даному випадку показує міжплощинну відстань між частинками лапоніту в тактоїді, і визначався за формулою 3.20:

$$\lambda = 2d\sin(\theta), \quad (3.20)$$

де  $\theta$  - дифракційний кут,  $\lambda=0,159$  нм для лінії Cu  $K_{\alpha}$ ,  $d$  – відстань між площинами, на яких відбувається дифракція.

На кривій 2 (рис. 3.30) показано дифракційну поведінку органомодифікованого лапоніту (ОЛП). На цій кривій відбувається зміщення брегівського максимуму в сторону менших кутів тобто, до більших міжплощинних відстаней. Збільшення міжплощинної відстані для ОЛП до 1,6 нм пов'язано зі збільшенням відстані між частинками в тактоїді лапоніту за рахунок проникнення туди молекул ПАР СТАВ. На кривих 3 та 4

представлені дифрактограми композицій ППГ-425/лапоніт (5 мас. %) для немодифікованого (ЛП) та модифікованого (ОЛП), відповідно. Збільшення міжплощинної відстані для частинок ЛП свідчить про збереження тактоїдів зі збільшенням відстані між окремими частинкам за рахунок інтеркаляції молекул ППГ-425 до 2,1 нм. Крива 4 демонструє відсутність будь-яких брегівських максимумів, що говорить про відсутність впорядкованості в системі ППГ-425/ОЛП. Така картина може пояснюватися ефектом повної ексfolіації частинок і руйнуванням тактоїдів за рахунок більшої степені взаємодії з молекулами ППГ-425.

Для дослідження впливу лапоніту на електричні характеристики системи ППГ-425/КНТ до складу бінарних композиції додавався 0,2 мас. % ЛП або ОЛП. Відповідно були сформовані серії ППГ-425/КНТ/ЛП та ППГ-425/КНТ/ОЛП. Концентраційні залежності електропровідності досліджуваних систем представлені на рис. 3.31.

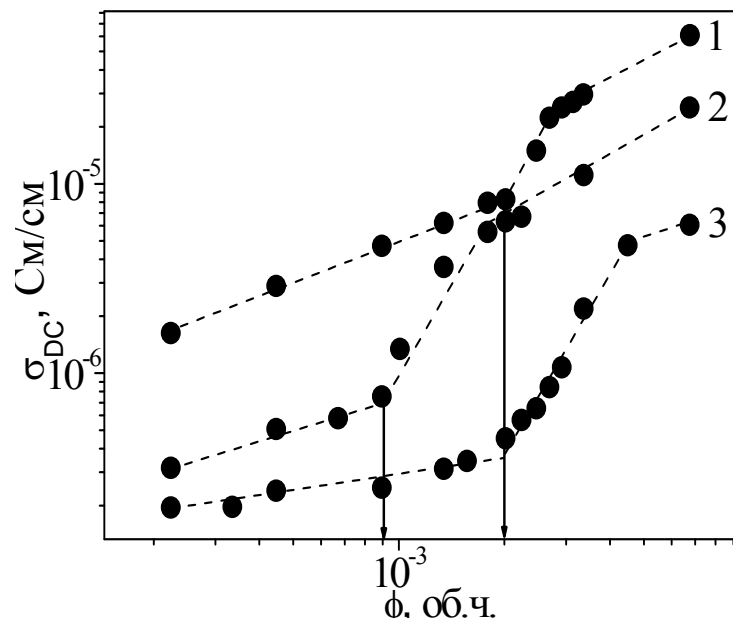


Рис. 3.31. Концентраційні залежності електропровідності систем ППГ-425/КНТ/ЛП (1), ППГ-425/КНТ/ОЛП (2) та ППГ-425/КНТ (3).

Криві 2 та 3 на рис. 3.31 представляють дані електропровідності систем ППГ-425/КНТ/ЛП та ППГ-425/КНТ/ОЛП, відповідно. Крива 1 представлена для порівняння з системою ППГ-425/КНТ. Для системи ППГ-

425/КНТ/ЛП (крива 2) та ППГ-425/КНТ/ОЛП (крива 3) спостерігається значне збільшення електропровідності для всіх концентрацій КНТ. Причиною такого зростання провідності є збільшення кількості носіїв заряду за рахунок додавання іонів  $\text{Na}^+$  з поверхні частинок лапоніту. В системах ППГ-425/КНТ та ППГ-425/КНТ/ЛП не спостерігається суттєвих відмінностей між значеннями перколяційних порогів ( $\phi_c = 0,002 \pm 0,0001$ ). В цей час для системи ППГ-425/КНТ/ОЛП відбувається значний зсув порогу перколяції в бік менших концентрацій нанотрубок  $\phi_c = 0,0009 \pm 0,0001$ . Такий ефект має дуже важливе значення і вплив ОЛП на електричну провідність наповнених систем був нами вивчений більш детально. Для прояснення ефекту зменшення порогу перколяції було необхідним дослідити морфологію кластерів в системі. На рис. 3.32 представлені мікрофотографії систем ППГ-425/КНТ/ОЛП з різним вмістом нанотрубок.

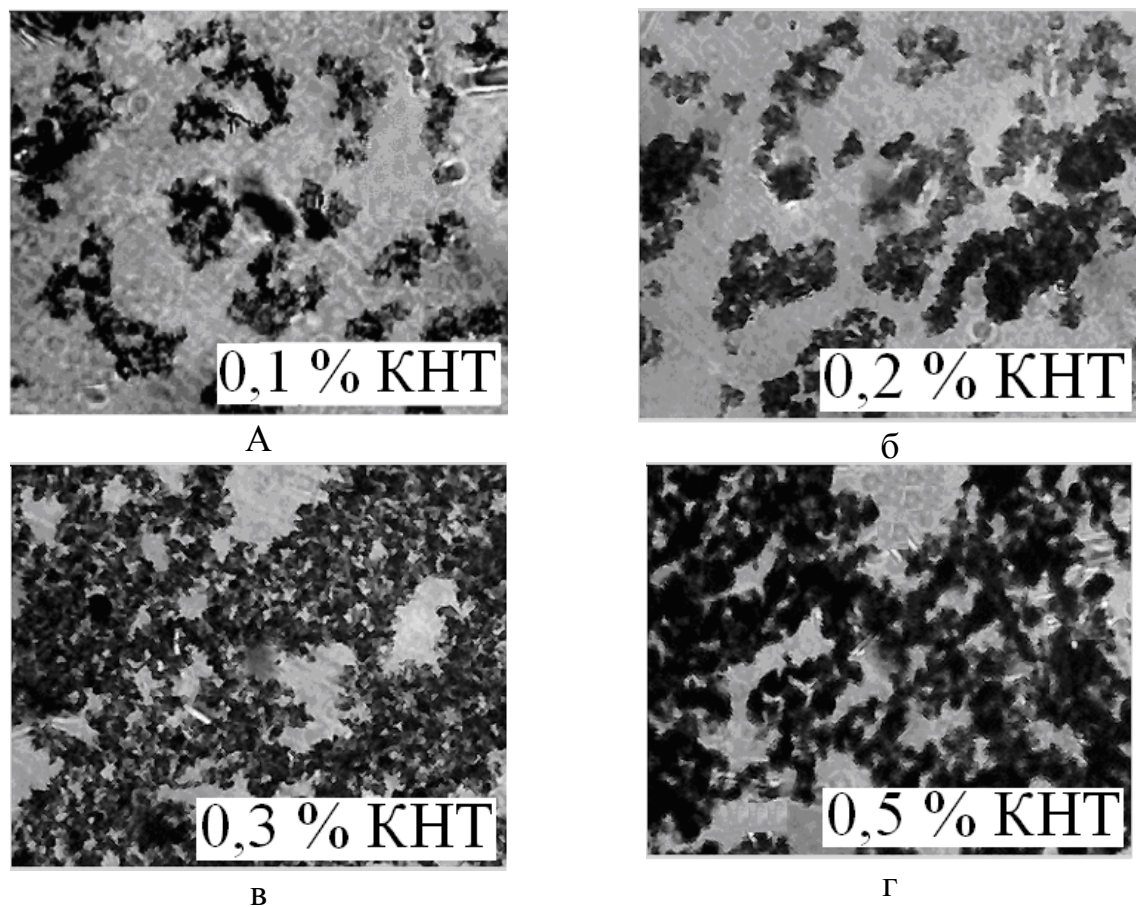


Рис. 3.32. Мікрофотознімки систем ППГ-425/КНТ/ОЛП для різних концентрацій КНТ: а – 0,1 мас.%; б – 0,2 мас.%; в – 0,3 мас.%; г – 0,5 мас.%.

На рис. 3.32 (в) при вмісті 0,0015 КНТ спостерігається сформована структура – перколяційний кластер нанотрубок. Наявність такого кластера є наслідком додавання до наповненої системи ОЛП, який в ексfolіюваному стані сприяє ефективному диспергуванню агрегатів нанотрубок за рахунок взаємодії з поверхнею нанотрубок частинок ОЛП.

Оскільки за рахунок присутності лапоніту в системі ефективність руйнування початкових агрегатів нанотрубок збільшується, важливо дослідити вплив кількості лапоніту на морфологію агрегатів та електричну провідність наповненої системи. На рис. 3.33 показана залежність електропровідності системи ППГ-425/КНТ (0,001) /ОЛП від вмісту ОЛП

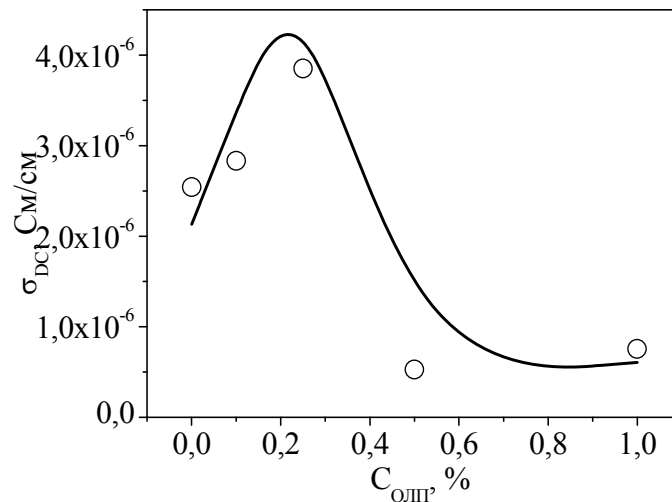


Рис. 3.33. Залежність провідності при постійному струмі від вмісту ОЛП для системи ППГ-425/КНТ (0,001).

Як можна побачити, на графіку концентраційної залежності спостерігається екстремум при 0,2 мас. % ОЛП, а при більших концентраціях провідність зменшується і стає меншою, ніж до введення лапоніту. Для даних систем були зроблені мікрофотознімки з метою дослідити морфологію кластерів при збільшенні кількості ОЛП.

На рис. 3.34 показані мікрофотографії для систем ППГ-425/КНТ (0,001)/ОЛП. На рис. 3.34 (а) представлена мікрофотографія системи ППГ-425/КНТ (0,001) без додавання лапоніту. На цьому рисунку

можна побачити наявність окремих щільних агрегатів. Такою морфологією кластерів можна пояснити достатньо низьку електричну провідність даних систем. Додавання 0,1 % (рис. 3.34 (б)) ОЛП приводить до помітного «розпушування» щільних початкових агрегатів нанотрубок. Згідно даних електропровідності (рис. 3.33) при даній концентрації ОЛП відбувається значне зростання провідності таких систем.

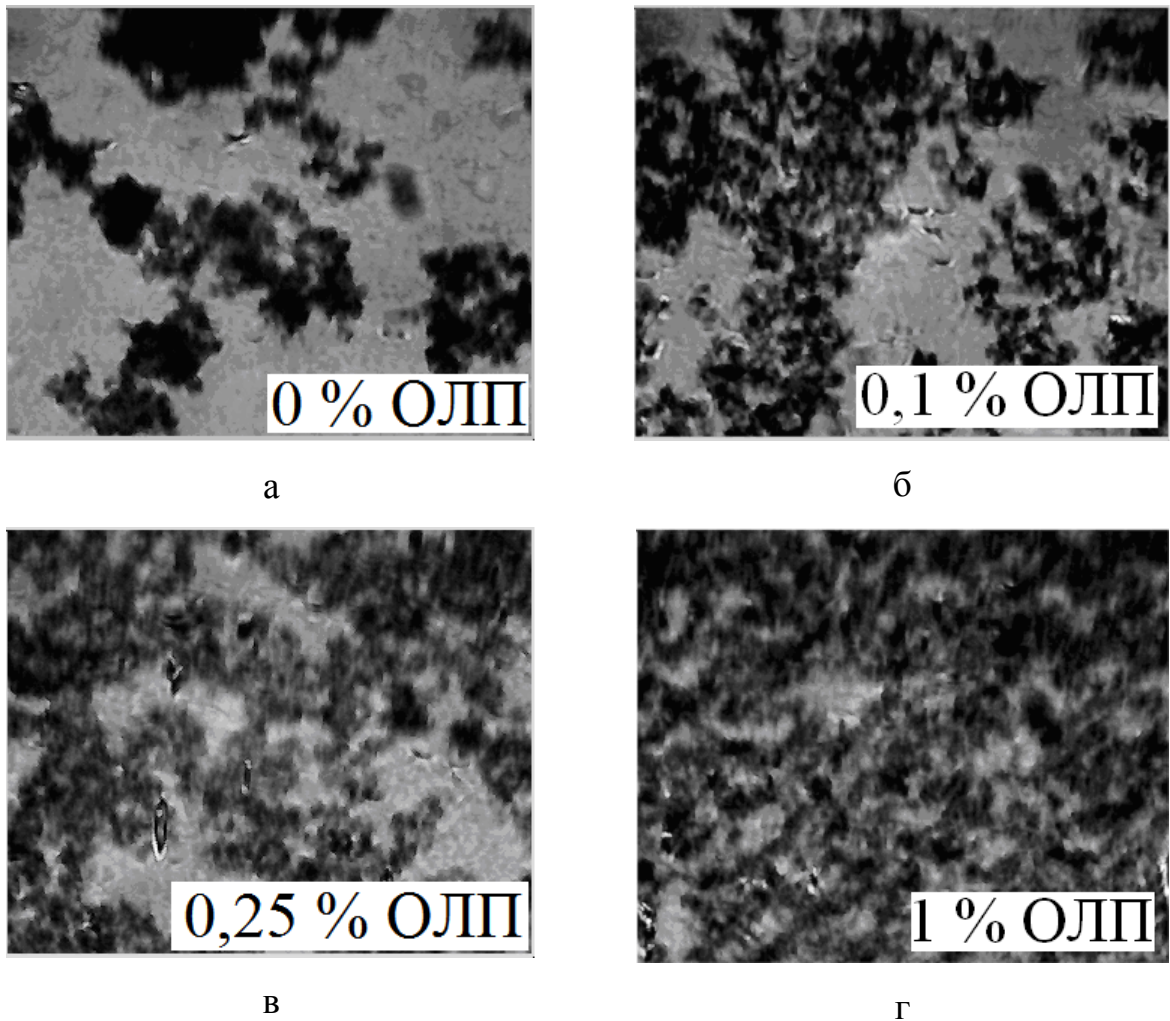


Рис. 3.34. Мікрофотографії систем ППГ-425/КНТ/ОВП для різних концентрацій ОЛП. Вміст КНТ становив 0,001, концентрація ОВП: а – без ОЛП, б – 0,1%, в – 0,25% г – 1%.

Додавання 0,25 % ОЛП (рис. 3.34 (в)) проявляється в сильнішому розділенні щільних початкових агрегатів і в кращому розподіленні нанотрубок в об'ємі матриці за рахунок збільшення кількості частинок лапоніту, які взаємодіють з нанотрубками [81, 83]. Введення такої кількості наповнювача

приводить до більшого зростання електропровідності (рис. 3.33) і досягнення її максимуму. Подальше збільшення кількості лапоніту в системі до 1% приводить до найбільшого ступеня розділення агрегатів нанотрубок і до гомогенного їх розподілення в об'ємі матриці. Проте, незважаючи на кращу ступінь розділення початкових агрегатів, згідно даних електропровідності (рис. 3.33), спостерігається суттєве погіршення провідності досліджуваних композицій і досягнення рівнів, менших за рівні провідності систем без введення ОЛП. Хоча збільшення кількості частинок лапоніту, що взаємодіють з нанотрубками дозволяє покращувати дисперсію нанотрубок в об'ємі матриці та зменшувати кількість початкових щільних агрегатів, така велика кількість частинок лапоніту призводить до ефекту електричної ізоляції нанотрубок, тобто до суттєвого погіршення електричних контактів між ними.

Отже, введення лапоніту до систем наповнених нанотрубками дозволяє суттєво зменшувати кількість початкових агрегатів та покращувати розподілення нанотрубок. Такий ефект розділення початкових агрегатів збільшує ймовірність утворення електричних контактів між нанотрубками, а отже приводить до зниження порогів електричної перколяції і підвищення рівня електропровідності систем. Проте, подальше збільшення кількості частинок лапоніту призводить до погіршення провідності за рахунок ізолювання нанотрубок і руйнування електричних контактів.

3.2.6. Електрична та оптична перколяція в системі ППГ-425/КНТ. Для таких досліджень використовували системи на основі поліпропіленгліколю та КНТ. Системи ППГ-425/КНТ методом ультразвукової диспергації. Для дослідження електричних властивостей були приготовані зразки з вмістом КНТ  $0,0004 \div 0,0067$  (0,1÷1,5%), для дослідження оптичних властивостей вміст нанотрубок становив  $4 \cdot 10^{-8} \div 2 \cdot 10^{-4}$  об.ч. Дослідження цих систем проводились за допомогою спектрофотометру SPECORD UV VIS (Німеччина) у видимій області в діапазоні від  $30\,500 \text{ см}^{-1}$  до  $12\,500 \text{ см}^{-1}$  (330 – 800 нм). Джерелом випромінювання у зазначеній області є лампа накаливання 6В. Спектри

записані в режимі оптичного пропускання (від 0 до 100 %). Інтенсивність прохідного та розсіяного світлового потоку визначали на довжині хвилі  $\lambda = 550$  нм. На рис. 3.35 показані дані спектрофотометричних досліджень.

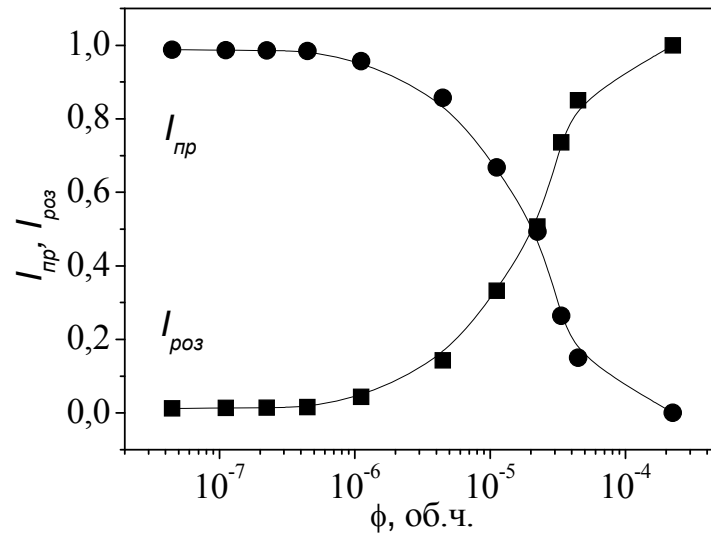


Рис. 3.35. Концентраційна залежність інтенсивності прохідного ( $I_{пр.}$ ) та розсіяного ( $I_{роз.}$ ) світла для системи ППГ-425/КНТ.

З рис. 3.35 видно, що інтенсивність прохідного світла через наповнену систему спадає зі збільшенням вмісту КНТ. При вмісті КНТ приблизно  $5 \cdot 10^{-5}$  інтенсивність прохідного світла майже дорівнює нулю. Нанотрубки та олігомерна матриця мають дуже різні оптичні властивості. Зі збільшенням вмісту нанотрубок, у системі збільшується кількість центрів розсіяння. Отже, більше світла розсіюється, і як результат, оптична проникність середовища знижується.

Отримані результати оптичної проникності системи ППГ-КНТ можна описати у рамках решіткової моделі в перколяційній теорії, згідно з якою, комірки в решітці можуть бути або заповнені або пусті. Згідно з чисельними теоретичними роботами було отримано, що ймовірність перколяційного переходу визначається як [132, 133]:

$$P_{\infty}(\phi) \propto (\phi - \phi_c)^{\beta} . \quad (3.21)$$

Вважаючи кількість зайнятих вузлів пропорційною до концентрації нанотрубок, а величини  $P_{\infty}$  та  $I_{роз.}$  пропорційними, справедливо записати [109, 134]:

$$I_{роз.}(\phi) \propto (\phi - \phi_c)^{\beta_{омт}} . \quad (3.22)$$



Рівняння (3.22) представляє собою оптичну перколяційну модель, яка описує розподіл КНТ у полімерній матриці. У цьому рівнянні,  $\phi$  – вміст КНТ у матриці ППГ,  $\phi_c$  – поріг оптичної перколяції, а  $\beta_{opt.}$  – критичний індекс. При зростанні,  $\phi$  інтенсивність розсіяного світла також зростає, що пов'язано зі збільшенням центрів розсіювання світла (нанотрубок та їх кластерів). З рис. 3.35 видно, що інтенсивність розсіяного світла різко зростає в інтервалі концентрацій КНТ  $10^{-6}$ - $10^{-4}$ . Побудувавши залежність  $I_{роз.}$  з рис. 3.36 за рівнянням 3.22 в подвійних логарифмічних координатах, можна визначити чисельне значення критичного індексу  $\beta_{opt.}$ . На рис. 3.36 представлені результати апроксимації експериментальних даних рівнянням 3.22.

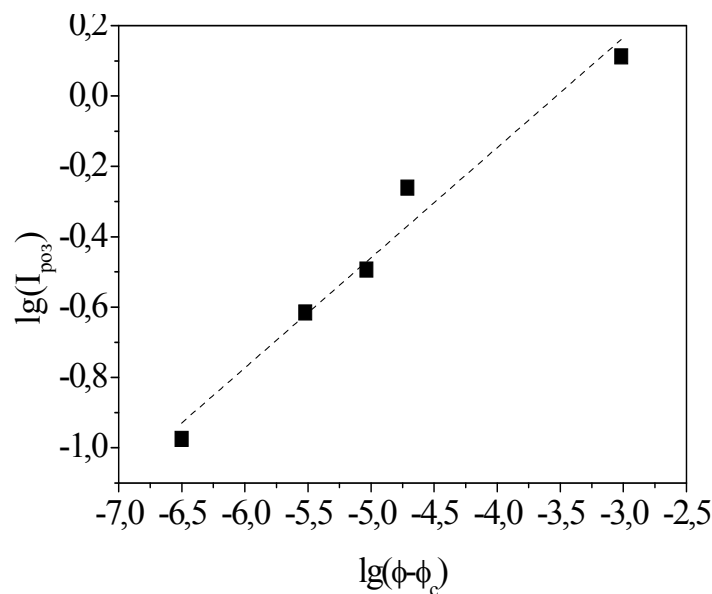


Рис. 3.36. Результати апроксимації експериментальних даних для системи ППГ-425/КНТ за рівнянням 3.22.

Критичний індекс, який був визначений із нахилу прямої на рис. 3.36., становить 0,31. Це значення дуже близьке, до значення  $\beta_{on} = 0,32$ , отриманого в роботі [109], але відрізняється від теоретично розрахованого  $\beta_{on} = 0,42$  [1]. Відмінності між теоретичним та експериментальним значеннями  $\beta_{on}$ , ймовірно, пов'язані з умовами приготування та дослідження зразків. Рівняння 3.22 дає можливість точно визначити поріг оптичної перколяції, який для системи ППГ-425/КНТ становить  $10^{-5}$ . Таке значення порогу оптичної

перколяції на порядок менше, ніж значення, отримане для систем ПС-КНТ у роботі [109]. Така відмінність, на нашу думку, пояснюється використанням нанотрубок різного діаметра (110 нм у роботі [109]), а також різними умовами приготування наповнених систем.

Як було показано в підрозділі 3.2.1, поріг електричної перколяції  $\phi_c = 0,002$  для системи ППГ-425/КНТ є значно більшим за поріг оптичної перколяції  $\phi_c = 5 \cdot 10^{-5}$ . Значення порогу перколяції для одної системи залежно від досліджуваних властивостей можуть суттєво відрізнятись. Для ілюстрації ми приводимо схематичне зображення процесів, що мають місце під час електричної та оптичної перколяції. На рис. 3.37 схематично зображені процеси, що відбуваються, з точки зору електричних та оптичних явищ, в досліджуваних системах.

На початковому етапі, коли в системі відсутні нанотрубки електропровідність системи знаходиться на рівні провідності матриці, а додаткового розсіювання світла не відбувається. Для електричних та оптичних ефектів ця картина зображена на рис. 3.37 (а) та рис. 3.37 (г), відповідно. Наповнення нанотрубками до порогу перколяції веде до збільшення рівня електропровідності та, за рахунок збільшення кількості центрів розсіювання світла, до помутніння зразку (рис. 3.37 (б,д)). Перколяційний процес, з точки зору електропровідності, потребує утворення неперервного кластера, де нанотрубки мають безпосередній електричний (або геометричний) контакт (рис. 3.37 (в)). Збільшення центрів розсіювання до критичного рівня не вимагає безпосередніх контактів між нанотрубками (рис. 3.37 (е)). Відмінність у структурі перколяційного кластера для різних фізичних явищ зумовлює суттєву різницю в критичних концентраціях, так як для утворення неперервного ланцюгу з контактуючих нанотрубок необхідна набагато більша кількість частинок наповнювача. Важливо відмітити, що відмінність в порогах перколяції виникає досить часто. Так, відомо про відмінності між реологічною та електричною перколяцією, або електричною та тепловою тощо. Отриманий нами результат має подібне обґрунтування, як

і для інших відмінностей в порогах перколяції.

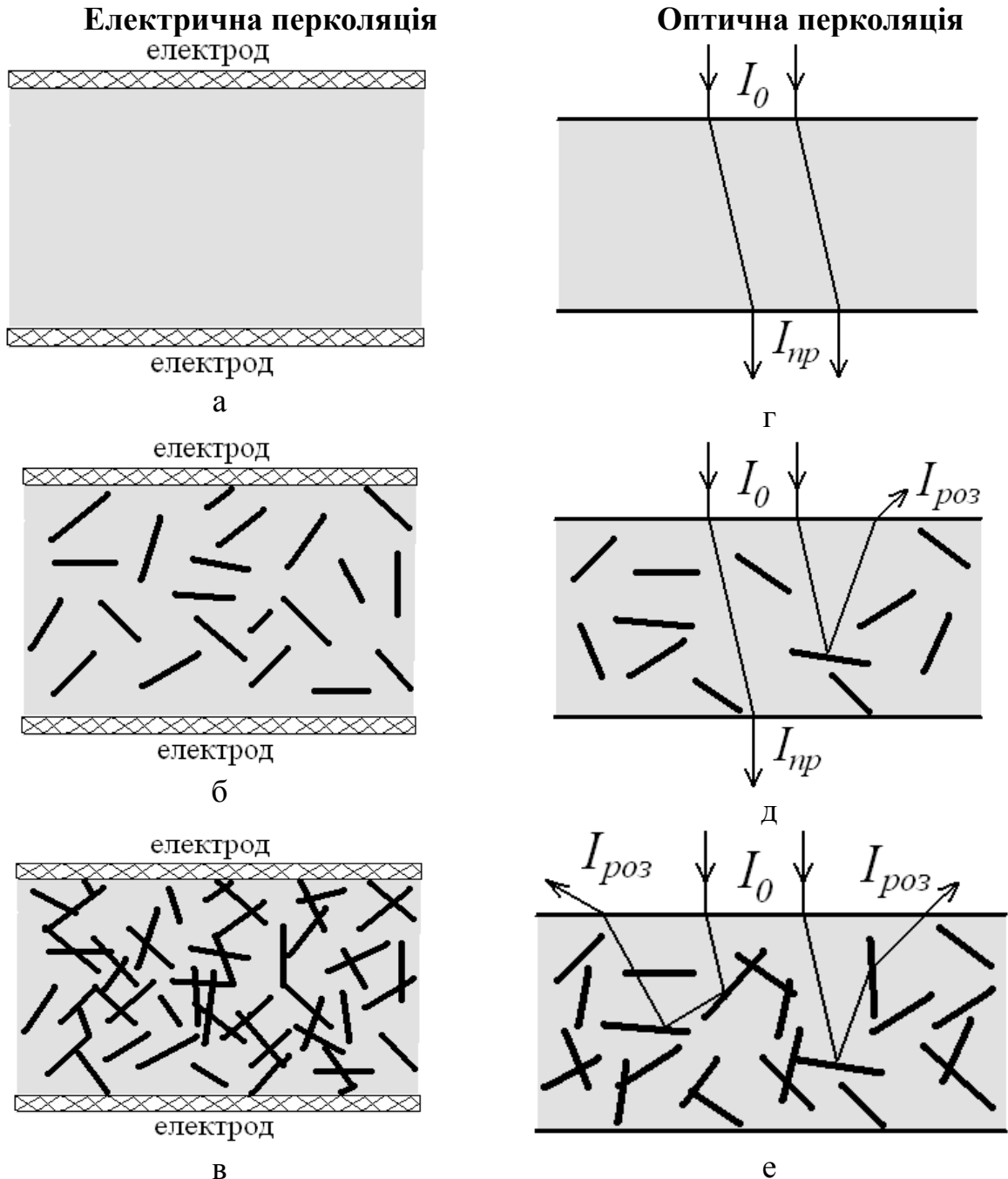


Рис. 3.37. Схематичне зображення відмінності між процесами оптичної та електричної перколяції для: а), г) ненаповненого ППГ; б), д) ППГ з низьким вмістом КНТ; в), е) ППГ з вмістом КНТ, достатнім для утворення нескінченного кластера [109].

Таким чином, дослідження оптичного розсіювання в системі ППГ-425/КНТ показали наявність перколяційного процесу. Такий процес якісно подібний до решіткової моделі теорії перколяції. Оптичні властивості даної

системи поблизу порогу перколяції визначаються скейлінговим законом. Визначені пороги оптичної перколяції є значно меншими за отримані пороги електричної перколяції, що є проявом відмінностей структури перколяційного кластера з точки зору різних фізичних властивостей.

### 3.3. Дослідження перколяційних властивостей в системах на основі ПЕГ-10000 та КНТ

3.3.1. Дослідження електричної перколяції в системі ПЕГ-10000/КНТ. Концентраційні залежності електропровідності для системи ПЕГ-10000/КНТ представлені на рис. 3.38. Виміри проводились при постійній температурі 20 °С.

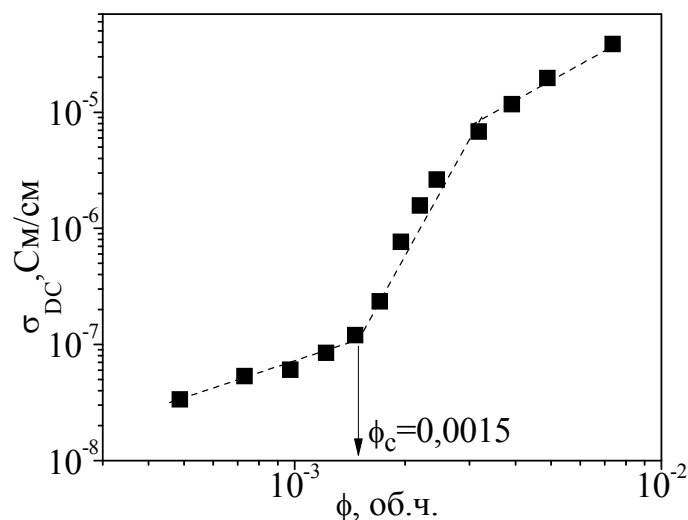


Рис. 3.38. Концентраційна залежність електропровідності для системи ПЕГ-10000/КНТ T=20 °С.

Як видно з рис. 3.38 концентраційна залежність демонструє типову перколяційну поведінку. При малих концентраціях нанотрубок (0,0005 - 0,0015) спостерігається повільне зростання електропровідності системи. Досягнення критичної концентрації ( $\phi_c=0,0015\pm 0,0001$ ) проявляється у різкій зміні характеру залежності. Електропровідність системи ПЕГ-10000-КНТ після порогу перколяції стрімко зростає, сягаючи рівня  $4\cdot 10^{-5}$  См/см при вмісті нанотрубок 0,0074. Пояснення такої поведінки полягає в формуванні

перколяційної сітки після досягнення порогу перколяції. Більш детальний опис властивостей буде приведений у поєднанні з даними морфології системи. На рис. 3.39 представлені мікрофотографії систем ПЕГ-10000/КНТ.

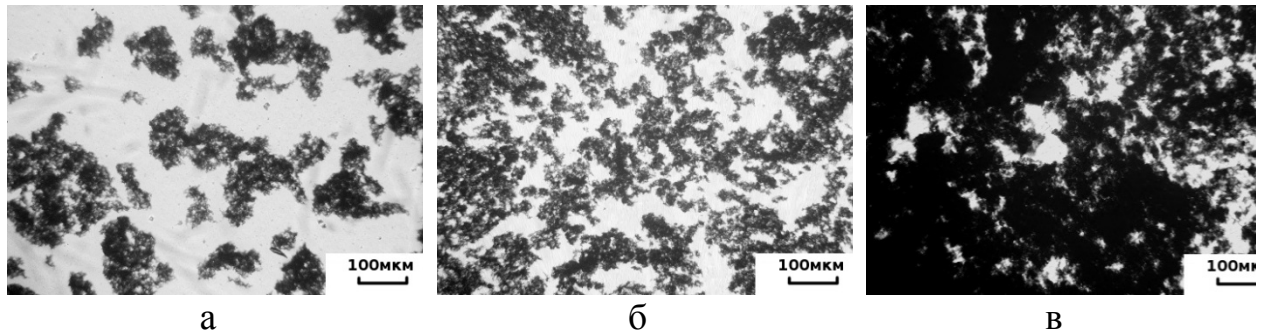


Рис. 3.39. Мікрофотографії систем ПЕГ10000-КНТ. Концентрація КНТ: а – 0,0001; б – 0,0024; в – 0,0049.

На рис. 3.39 (а) показано структуру системи при концентрації до порогу перколяції (0,001). Так, на рисунку зображені окремі кластери нанотрубок, які ізольовані відносно великими прошарками матриці. Така структура системи не дозволяє протіканню значного електричного струму і характеризується низьким рівнем електропровідності (рис. 3.39).

Збільшення кількості наповнювача веде до процесів зростання та об'єднання кластерів в тривимірну перколяційну сітку. На рис. 3.39 (б) показана мікрофотографія наповненої системи після порогу перколяції з вмістом нанотрубок 0,0024. На цьому рисунку можна побачити розвинену сітку з'єднаних між собою електропровідних кластерів. Утворення такої сітки проявляється у збільшенні електропровідності системи майже в 50 разів при збільшенні концентрації в 2,5 рази. Подальше збільшення концентрації веде до формування більш розвиненої сітки з великою кількістю електропровідних каналів. Морфологія системи при концентраціях значно більших порога перколяції показана на рис. 3.39 (в). Електропровідність при концентрації нанотрубок 0,0049 приблизно на порядок більша, ніж при концентрації 0,0024. Тобто, при збільшенні концентрації в два рази електропровідність зростає в 10 разів. Тенденція до зменшення швидкості наростання електропровідності пояснюється зменшенням кількості окремих

кластерів, що приєднуються до перколяційного при збільшенні концентрації нанотрубок.

Для більш глибокого дослідження властивостей систем ПЕГ-10000/КНТ був застосований скейлінговий підхід. На рис. 3.40 показані результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівнянь (3.1) та (3.2).

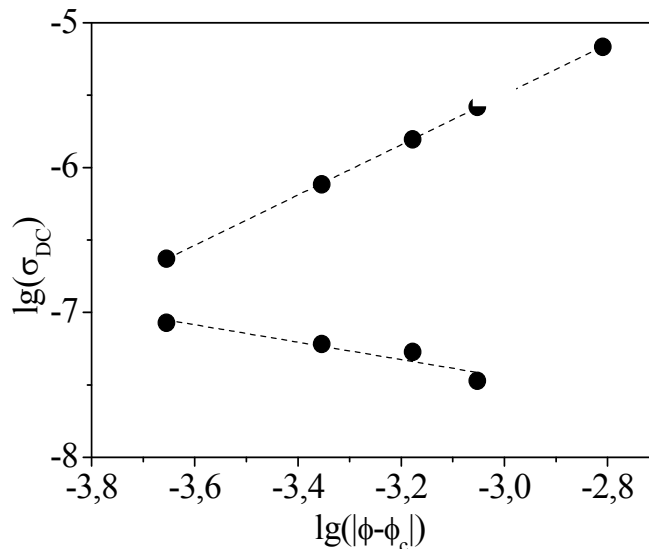


Рис. 3.40. Апроксимація експериментальних даних системи ПЕГ-10000/КНТ за скейлінговими рівняннями (3.1) (1) та (3.2) (2).

З рисунку видно, що поведінка електропровідності після порогу перколяції добре описується скейлінговими співвідношеннями (пунктирна лінія). Отримане значення критичного індексу для рівняння (3.1) (крива 1)  $t = 1,65 \pm 0,05$  заходиться в межах передбачених теорією  $1,6 \div 2$  для тривимірного кластера. Таке значення свідчить про утворення тривимірного перколяційного кластера [48, 57, 135]. Отримане значення скейлінгового показника для рівняння 3.2 (крива 2) становило  $s = 0,69 \pm 0,03$ , що є близьким до теоретичного. Зменшення критичного показника  $s$  може бути пов'язано з процесами агрегації нанотрубок та анізотрією наповнювача [94, 96, 98].

3.3.2. Вплив температури на електричну перколяцію в системі ПЕГ-10000/КНТ. Для дослідження впливу температури на особливості перколяційного переходу

використовували матрицю кристалічного ПЕГ-10000. Виміри проводились в температурному інтервалі  $20 \div 80$  °С. Залежності електропровідності від температури та концентрації приведені на рис. 3.41. Як видно з даного рисунку параметри перколяційного переходу змінюються.

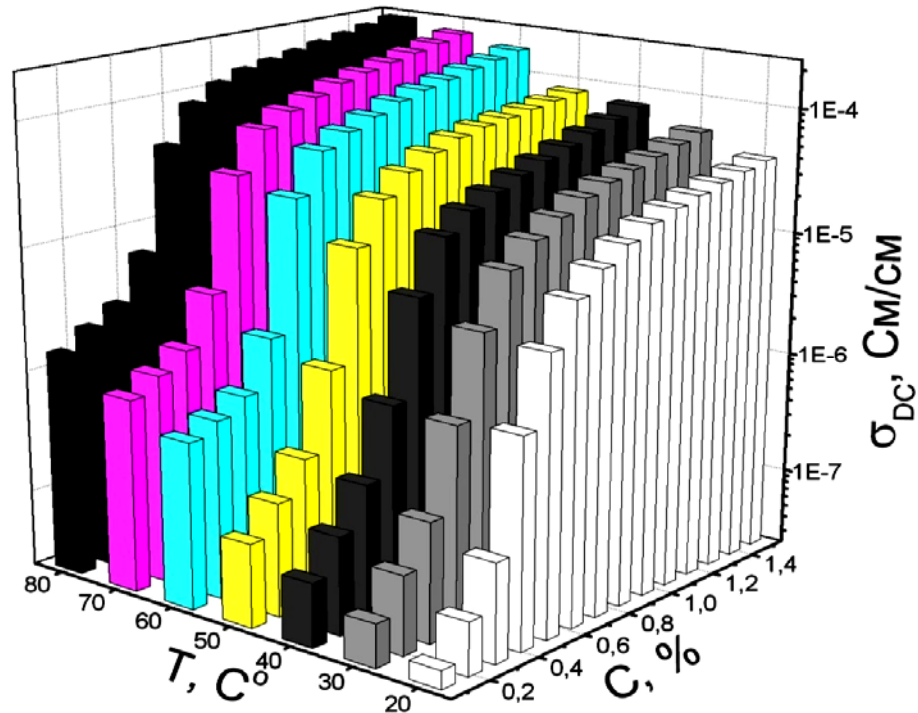


Рис. 3.41. Концентраційні залежності провідності системи ПЕГ-10000/КНТ в інтервалі температур  $20 \div 80$  °С.

Більш наглядно ці відмінності видно, якщо представити перколяційні криві у приведених координатах рис. 3.42. Як видно перколяційних кривих, що представлені на даному рисунку, відбувається зміна критичної концентрації. При температурі 20 °С рис. 3.42 (крива 1) значення критичної концентрації, як зазначалось вище, становило  $\phi_c = 0,0015 \pm 0,0001$  нанотрубок. Збільшення температури до 40 °С проявилось у невеликому збільшенні порогу перколяції до  $\phi_c = 0,0017 \pm 0,0001$ . Збільшення температури до 60 °С приводило до збільшення порогу перколяції до  $\phi_c = 0,002 \pm 0,0001$  (рис. 3.42 (кр.3)). Подальше зростання температури до 80 °С не змінювало поріг перколяції, який досяг сталого значення після температури 60 °С. Такий

ефект зміни порогу перколяції зі зростанням температури може бути пов'язаний зі зміною структури кластера під час нагрівання зразка.

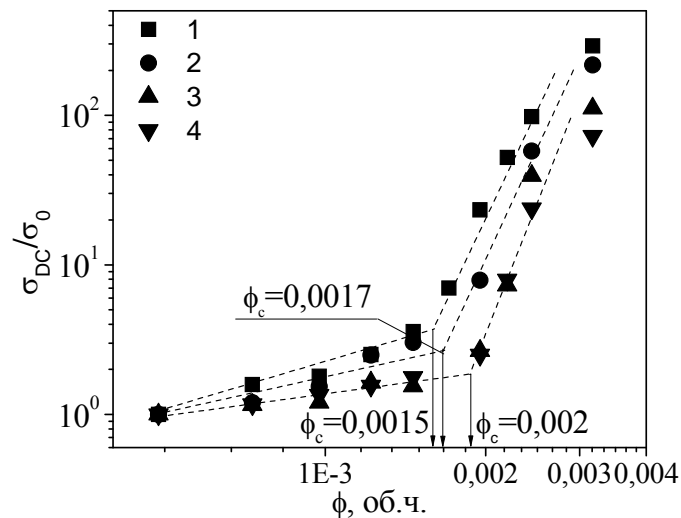


Рис. 3.42. Концентраційні залежності електропровідності системи ПЕГ-10000/КНТ для температур (1) - 20 °C, (2) - 40 °C, (3) - 60 °C, (4) - 80 °C.

В літературних даних відмічається, що нагрів наповненої системи спричинює розширення матриці і призводить до руйнування перколяційного кластера [136, 137]. Важливо відмітити, що такий ефект може проявлятися не тільки за рахунок теплових ефектів, а й при механічному розтягуванні або набуханні в парах розчинника [138–140]. Такі особливості можуть бути цікавими з точки зору створення різних типів сенсорів, що може бути предметом наступних досліджень.

Окрім цього, цікавою є поведінка систем після температури плавлення. При досягненні температури плавлення нанотрубки отримують можливість почати процес ре агрегації. Такий процес приводить до збільшення електропровідності системи [31, 141]. Приймаючи до уваги цей ефект, можна було очікувати зменшення порогу перколяції при температурах вищих за температуру плавлення. Проте, висока в'язкість розплаву матриці значно уповільнює процес ре агрегації, детальний аналіз якого в даних системах потребує додаткових досліджень. Детальне вивчення впливу температури на перколяційну поведінку проводилось з використанням скейлінгового формалізму за допомогою рівнянь (3.1) та (3.2). На рис. 3.43 представлені результати



апроксимації експериментальних даних зразків в інтервалі температур  $30 \div 80$  °С.

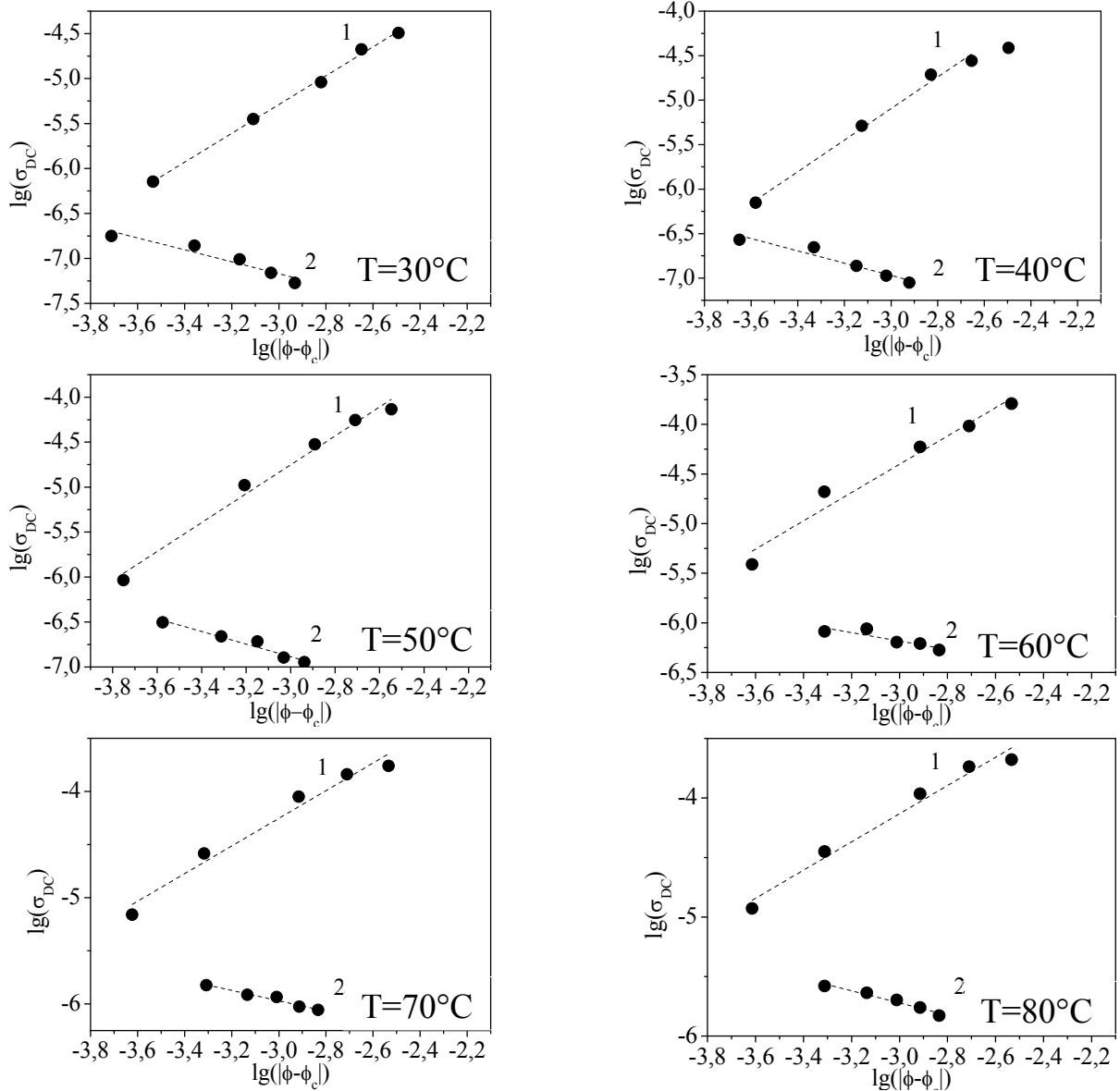


Рис. 3.43. Апроксимація експериментальних даних системи ПЕГ-10000/КНТ в інтервалі температур 30 - 80 °С за скейлінговими рівняннями (3.1) (1) та (3.2) (2).

Як видно з наведених графіків, на всіх температурах для системи ПЕГ-10000/КНТ спостерігається достатньо чітка відповідність теоретичному ходу залежності (пунктирні лінії). На основі даних апроксимації методом найменших квадратів були отримані значення критичних показників  $t$  та  $s$ . Ці результати для більшої наочності представлені на рис. 3.44.

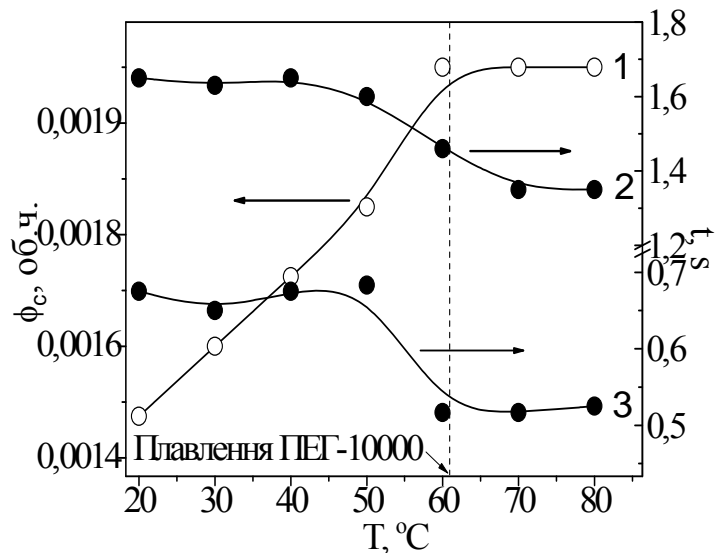


Рис. 3.44. Залежність перколяційних параметрів  $\phi_c$  – 1,  $t$  – 2 та  $s$  – 3 від температури системи ПЕГ-10000/КНТ.

Аналізуючи отримані дані, можна виділити в повному температурному інтервалі дві ділянки. До першої ділянки відносяться зразки, що виміряні в інтервалі  $20 \div 50$  °С. Для цієї ділянки, згідно експериментальних даних, значення критичних індексів знаходяться у вузькому інтервалі:  $1,6 \div 1,65$  для індексу  $t$  та  $0,6 \div 0,7$  для  $s$ . Значення критичних індексів лежать в межах, що допускає теорія для тривимірного кластера. Проте, після досягнення температури плавлення значення критичних показників суттєво знижуються і лежать в інтервалі  $1,35 \div 1,46$  для індексу  $t$  та приблизно  $0,5$  для  $s$ . Причиною зменшення критичних показників може бути ефект часткової агрегації нанотрубок при плавленні матриці. Іншим припущенням може бути протікання паралельних перколяційних процесів в системі ПЕГ-10000/КНТ. В роботі [102] процес плавлення/кристалізації поліетиленгліколю розглядався по аналогії з перколяційним, де аморфна фаза — це електропровідна фаза, а кристалічна — діелектрик. Плавлення матриці ПЕГ супроводжується збільшенням масової долі аморфної частини матриці і електропровідність значно зростає, коли в системі утворюється аморфний канал, який проводить протони. В роботі [87] зменшення критичних індексів було пов'язано з ефектом паралельної перколяції. В нашому випадку, протікання електричного

струму, як через матрицю, так і через перколяційний кластер може бути представлено паралельним перколяційним процесом, який призводить до зниження критичного індексу.

Отже, для системи ПЕГ-10000/КНТ спостерігається типова перколяційна поведінка для всього температурного ряду. Зі зростанням температури відбувається незначне збільшення порогів перколяції, що може бути пов'язане із руйнуванням перколяційного кластера під час розширення матриці з нагрівом. До температури плавлення критичні показники лежать в межах передбачених теорією для тривимірного кластера. Проте, після температури плавлення спостерігається помітне зниження скейлінгових показників.

3.3.3. Дослідження впливу методу змішування в розчині на перколяційну поведінку систем ПЕГ-10000/КНТ. Для дослідження використовували системи поліетиленгліколю та КНТ. Перед використанням ПЕГ-10000 зневоднювали в вакуумній шафі протягом 6 годин при температурі 80 °С та залишковому тиску 300 Па. Для дослідження використовували серії які були приготовані двома методами – змішуванням у розплаві матриці та змішуванням в розчині толуолу та ДМФА. Приготування зразків в розплаві здійснювалось за допомогою ультразвукового диспергатора при температурі 80 °С. Диспергація відбувалась впродовж 5 хв. Вміст КНТ становив 0,1-1,5 %. Зразки отримані змішуванням в розчині були дисперговані за допомогою ультразвуку при частоті 22 кГц та потужності 400 Вт. Приготування цих систем відбувалось в два етапи. Спочатку необхідна кількість КНТ диспергувалась в 5 мл розчинника (диметилформамід, толуол) впродовж 2,5 хв. Потім в дисперсію КНТ додавався попередньо приготований розчин ПЕГ-10000 у 5мл розчиннику і диспергація продовжувалась 2,5 хв. Після змішування зразки сушили у вакуумній шафі при температурі 60 °С та залишковому тиску 300 Па до постійної маси.

На рис. 3.45 показані концентраційні залежності електропровідності

для систем ПЕГ-10000/КНТ, що приготовані методами змішування в розплаві та розчині.

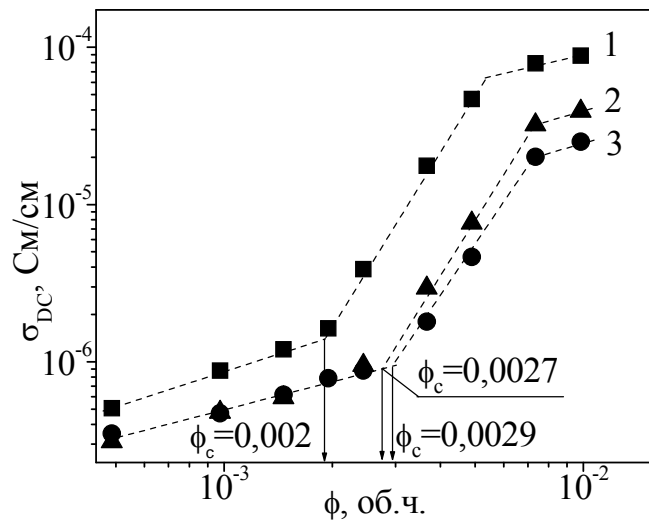


Рис. 3.45. Концентраційні залежності електропровідності системи ПЕГ-10000/КНТ виготовлених диспергуванням в розплаві (1), диспергуванням в толуолі (2) та ДМФА (3), для температури 60 °С.

Як видно з рисунку, використання методів змішування в розчині приводить до збільшення порогу перколяції. Так, для систем, змішаних ультразвуком в розплаві олігомеру отриманий поріг перколяції становить  $0,002 \pm 0,0001$ . Використання розчинників при змішуванні призводить до погіршення електропровідності та збільшення порогу перколяції до концентрацій  $0,0027 \pm 0,0001$  та  $0,0029 \pm 0,0001$  для толуолу та ДМФА, відповідно.

Згідно літературних даних збільшення порогу перколяції при використанні нанотрубок однакової геометрії часто свідчить про досягнення більш рівномірного ступеня розподілення нанотрубок в об'ємі матриці. Також, зазвичай, такі зразки демонструють гіршу електричну провідність за рахунок більш товстих прошарків матриці між наночастинками, а також завдяки зменшенню кількості контактів між нанотрубками. Як показано в роботах [25, 30, 31], більш рівномірне розподілення нанотрубок

відображається на морфології їх кластерів. Тому, для вивчення морфології кластерів для наповнених систем нами було проведено дослідження методом оптичної мікроскопії.

На рис. 3.46 показані оптичні мікрофотографії систем, що були виготовлені змішуванням в розплаві та в розчині ДМФА.

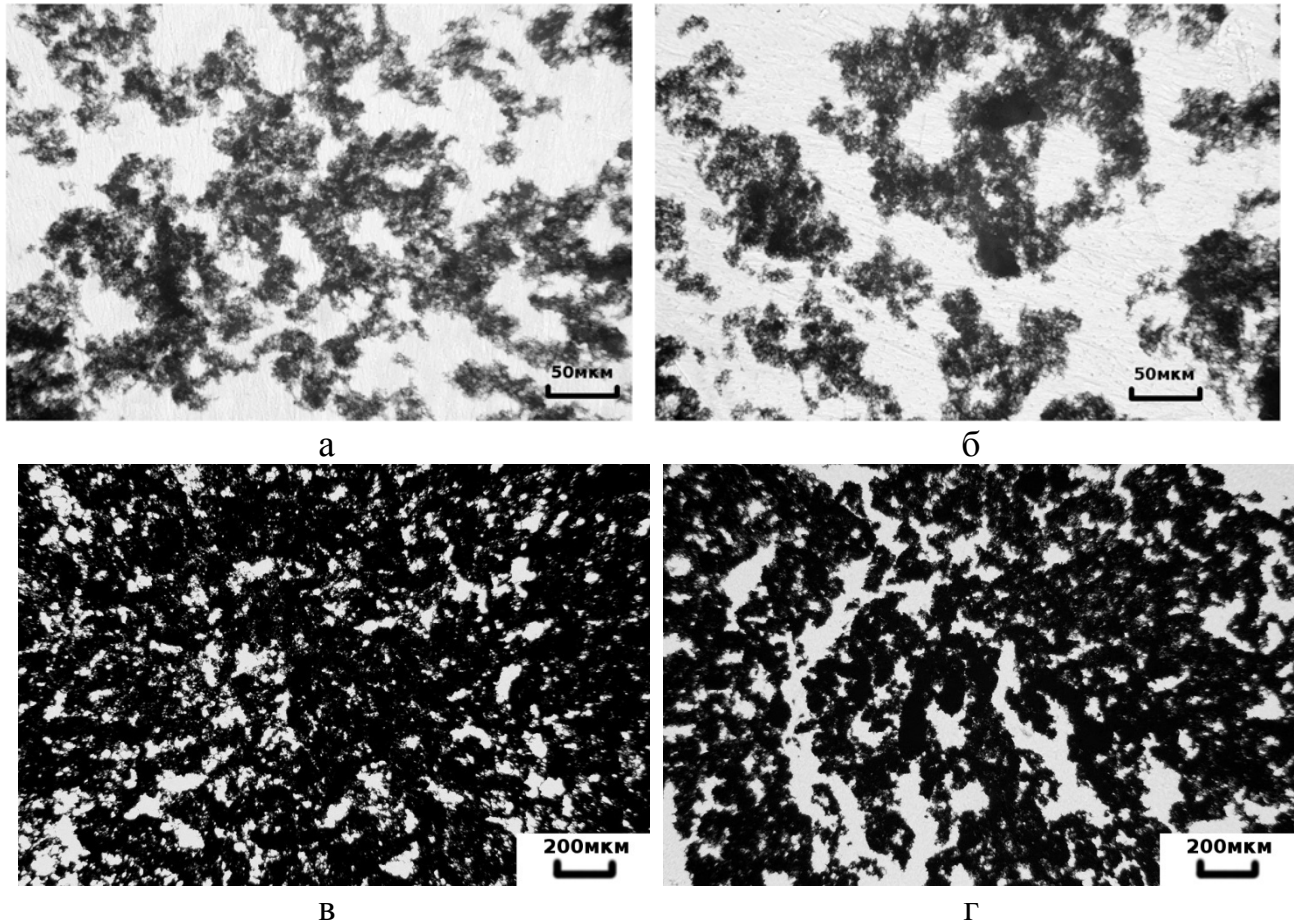


Рис. 3.46. Оптичні мікрофотографії систем ПЕГ-10000/КНТ, виготовлених змішуванням в розплаві (а, в) та розчині ДМФА (б, г) з концентрацією нанотрубок 0,0024 (а, б) та 0,0031 (в, г).

На рис. 3.46 (а) показано морфологію кластерів системи ПЕГ-10000/КНТ, виготовлених змішуванням в розплаві при концентрації нанотрубок 0,0024. На даному рисунку видно рівномірне розподілення кластерів, що утворюють перколяційну сітку. Згідно даних електропровідності за даної концентрації в системі відбувається перколяційний процес за рахунок протікання електричного заряду через тривимірну сітку з нанотрубок. На рис. 3.46 (б) показано стан системи ПЕГ-

10000/КНТ з вмістом нанотрубок 0,0024, виготовлених методом змішування в розчині. Як видно з рисунку, в системі присутні великі агрегати нанотрубок. Окрім цього, спостерігається наявність окремих кластерів. Така морфологія системи приводить до значного зменшення транспорту електронів через об'єм зразку. До того ж, агрегований стан наповнювача зменшує ймовірність контактів між нанотрубками і для утворення перколяційної сітки необхідне значне збільшення кількості нанотрубок. Звідки і випливає зниження провідності та підвищення концентрації порогу перколяції.

На рис. 3.46 (в) та (г) показано морфологію агрегатів після порогу перколяції при концентрації нанотрубок 0,0031. Для методу змішування в розплаві знову спостерігається рівномірне розподілення наповнювача в об'ємі олігомерної матриці і утворення великої кількості електропровідних каналів. За рахунок такої морфології, на нашу думку, електропровідність після порогу перколяції систем, що були виготовлені методом змішування в розплаві, значно вища, ніж у систем змішаних в розчині. При змішуванні в розчині ДМФА в системах спостерігається менш розгалужена морфологія кластерів ймовірно за рахунок більш агрегованого стану наповнювача. Така морфологія призводить до зменшення кількості електропровідних каналів та відповідного зменшення електропровідності.

Хоча при змішуванні в розчині ефект диспергації нанотрубок більш сильний, наявність агрегатів в системі може бути наслідком особливостей процесу приготування таких систем. Як було показано для системи полісульфон/нанотрубки/хлороформ тривале перебування наночастинок в середовищі з низькою в'язкістю спричинює помітні процеси агрегації [142]. Контрольований процес агрегації здатний приводити до зменшення порогу перколяції та до збільшення електропровідності наповненої системи епоксидна смола/нанотрубки [143]. Проте, подальша агрегація призводить до руйнування перколяційного кластера та до погіршення електричних властивостей системи. У випадку представлених систем процес неконтрольованої агрегації, на нашу думку, відбувався під час тривалого

процесу випаровування розчинників. Використані розчинники мають достатньо високі температури кипіння, і тому доцільно в наступних дослідженнях використовувати розчинники з меншою температурою кипіння та проводити заходи щодо стабілізації диспергації системи.

Подальший етап дослідження даних систем проводився за допомогою аналізу отриманих даних скейлінговими рівняннями (3.1) та (3.2). На рис. 3.47 показані результати апроксимації експериментальних даних за допомогою скейлінгових рівнянь (3.1) та (3.2).

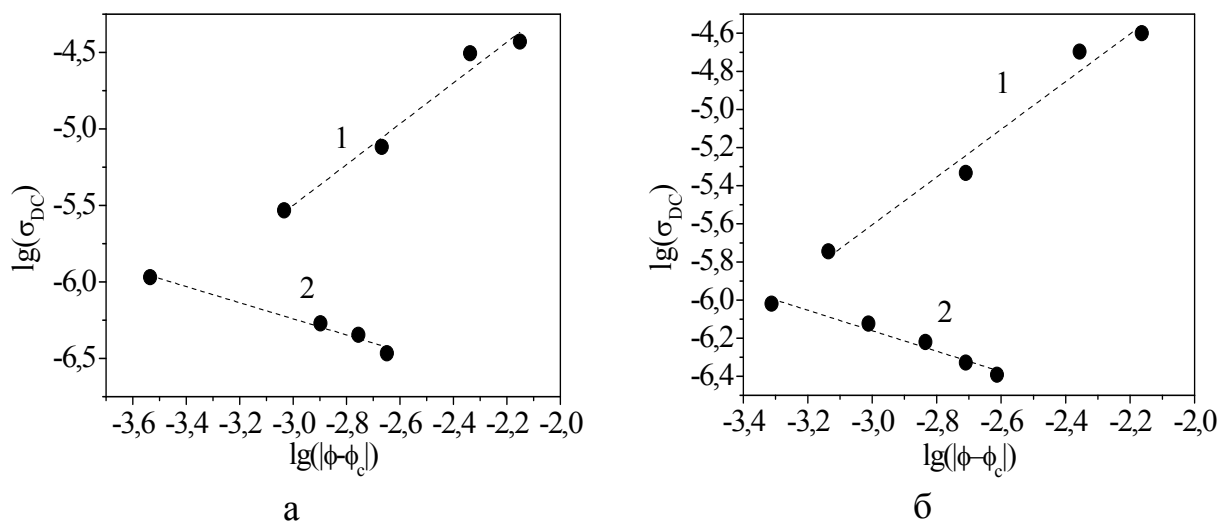


Рис. 3.47. Апроксимація експериментальних даних системи ПЕГ-10000/КНТ, виготовлених в розчині ДМФА (а) та толуолу (б) при температурі 60 °С за скейлінговими рівняннями (3.1) (1) та (3.2) (2).

Скейлінгові показники отримані в результаті проведеної апроксимації показані в таблиці. 3.7.

Таблиця 3.7

Перколяційні параметри системи ПЕГ-10000/КНТ, виготовлених в розчині та розплаві при температурі 60 °С

Метод виготовлення параметр	В розчині (толуол)	В розчині (ДМФА)	В розплаві
$\phi_c$	0,0027±0,0001	0,0029±0,0001	0,002±0,0001
$t$	1,33±0,05	1,26±0,05	1,46±0,05
$s$	0,53±0,03	0,54±0,03	0,50±0,03

В таблиці 3.7 представлені числові дані, що були отримані з

приведених на рис. 3.47 апроксимації. В таблиці 3.7 наведені перколяційні пороги та скейлінгові індекси до та після порогу перколяції для систем, що були виготовлені методом диспергації в розчині толуолу та ДМФА (дані для систем виготовлених в розплаві представлені для порівняння). Як можна побачити з наведених результатів, системи, виготовлені методом з використанням розчинника, демонструють збільшення порогів перколяції та зменшення критичного індексу  $t$ . Згідно літературних даних ефект зменшення критичного індексу може виникати як наслідок агрегації частинок наповнювача [26, 55]. Припущення про значний вплив агрегації нанотрубок для систем, виготовлених в розчині, висувалось раніше як можливе пояснення морфології агрегатів на мікрознімках (рис. 3.46) та зсування порогу електричної перколяції (рис. 3.45). Додатковим аргументом на його користь може також слугувати помітне зменшення значень критичних індексів для даної системи.

Таким чином, в системах, що були виготовлені методом змішування в розчині спостерігається збільшення порогів перколяції та погіршення електричних властивостей системи. Такий ефект пов'язаний з агрегацією нанотрубок в процесі видалення розчинника. Подальше дослідження використання такого методу потребує використання методів, які покращують стабільність матриці, а також використання розчинників з меншою температурою кипіння.

3.3.4. Вплив неорганічної солі  $\text{LiClO}_4$  на перколяційну поведінку системи ПЕГ-10000/КНТ. Для дослідження використовували системи на основі поліетиленгліколю та КНТ модифіковані перхлоратом літію. Перед використанням ПЕГ-10000 ( $M_w=10000$ ) зневоднювали в вакуумній шафі протягом 6 годин при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$  та залишковому тиску 300 Па. Окрім цього  $\text{LiClO}_4$  зневоднювали в вакуумі протягом доби при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Сіль розчиняли в розплаві матриці (при температурі  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) у відношенні Li:O як 1:100 (2 мас. %). Зразки були приготовані методом ультразвукового змішування впродовж 5 хв. Вміст карбонанотрубок становив



0,0004÷0,0067 об. ч. (0,1÷1,5 мас. %). Дослідження електричних властивостей проводилось за допомогою імпедансметру Z-2000.

На рис. 3.48 показано концентраційну залежність електропровідності системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> для температури 40 °С.

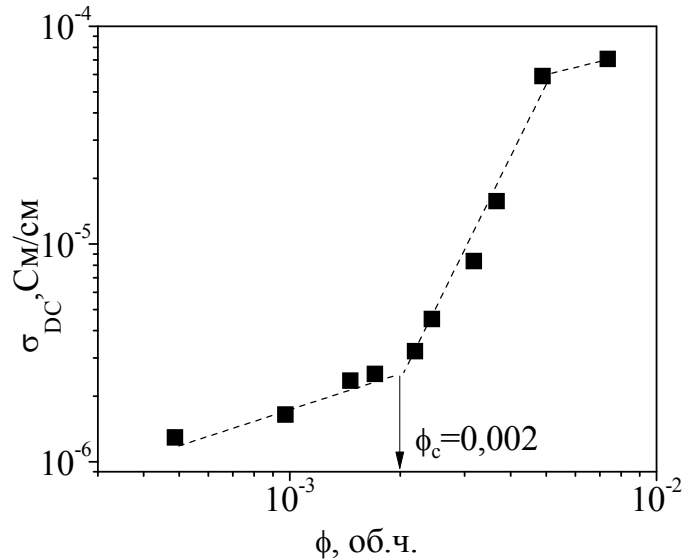


Рис. 3.48. Концентраційна залежність електропровідності для системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при температурі 40 °С.

Як видно з рисунку, крива демонструє характерну перколяційну поведінку. Поріг електричної перколяції для даної системи становив 0,002. Результати апроксимації експериментальних результатів в рамках скейлінгу представлені на рис. 3.49.

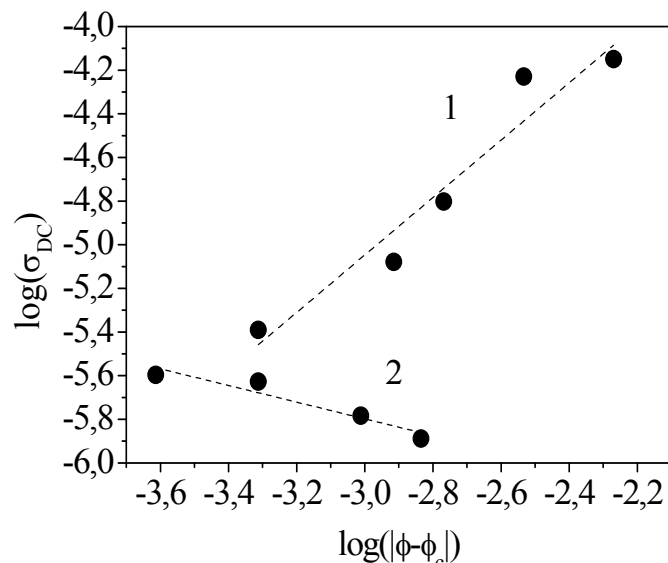


Рис. 3.49. Апроксимація експериментальних даних системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при температурі 40 °С за скейлінговими рівняннями 3.1 (1) та 3.2 (2).

В результаті аналізу за рівняннями 3.1 та 3.2 були розраховані скейлінгові показники  $t = 1,32 \pm 0,05$  та  $s = 0,38 \pm 0,02$ .

Подальшим етапом було дослідження системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при температурі плавлення. На рис. 3.50 показані дані електропровідності досліджуваної системи при температурі 60 °С.

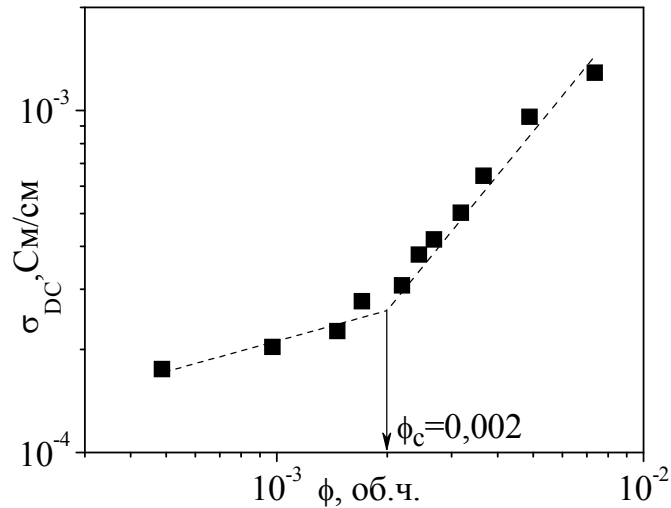


Рис. 3.50. Концентраційна залежність електропровідності для системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при температурі 60 °С.

Для більшої наочності спостерігаємих змін результати були представлені у приведених координатах, рис. 3.51.

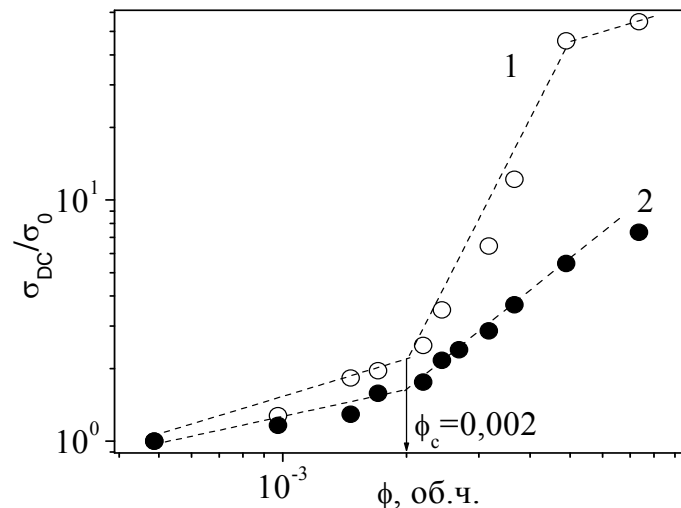


Рис. 3.51. Концентраційна залежність приведеної електропровідності для температур 40 °С (1) та 60 °С (2) системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub>.

Як можна побачити з рис. 3.51, як і у випадку без солі збільшення температури призводить до збільшення порогу перколяції. Суттєво змінюється також і поведінка в області перколяційного переходу. Зміна характеру перколяційної кривої може бути пов'язана з процесом плавлення матриці і з відповідним значним збільшенням вкладу йонної провідності (майже на два порядки).

Більш детальний аналіз перколяційних кривих відбувався за допомогою скейлінгових рівнянь. На рис. 3.52 представлені результати апроксимації експериментальних даних за допомогою рівнянь (3.1) та (3.2) в координатах з приведеною провідністю. Як видно з наведених графіків, до та після порогу перколяції в системах виміряних при 60 °С спостерігається зменшення нахилів. Критичні індекси  $t$  та  $s$  зменшуються з 1,32 та 0,38 (при 40 °С) до 0,6 та 0,24 (при 60 °С), відповідно.

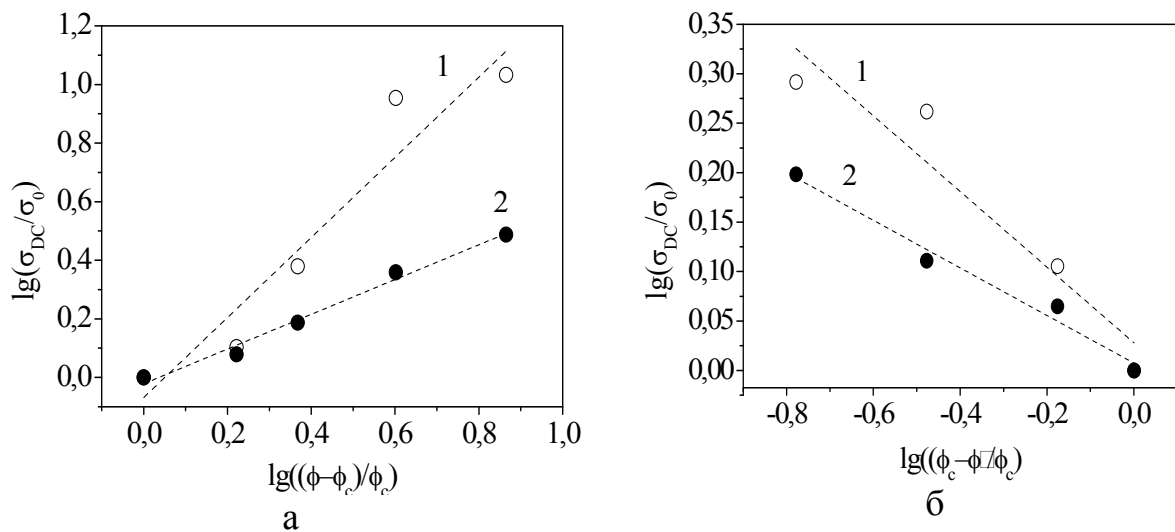


Рис. 3.52. Апроксимація експериментальних даних рівнянням 3.2 (а) та 3.1 (б) для системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> при температурі 40 °С (крива 1) та 60 °С (крива 2).

Таким чином, на характер перколяційної залежності значною мірою впливають конкретні механізми електропровідності в системі. Важливо відмітити, що в порівнянні з системою ПЕГ-10000/КНТ характер перколяційної поведінки змінюється. На рис. 3.53 показані порівняльні залежності

електропровідності для систем ПЕГ-10000/КНТ та ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> для відповідних температур.

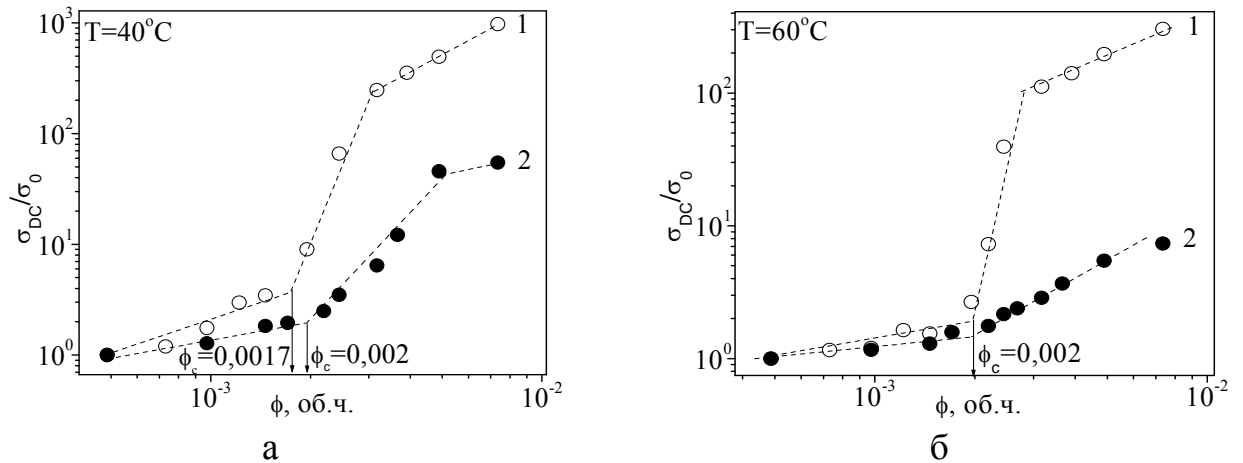


Рис. 3.53. Концентраційні залежності приведені електропровідності систем ПЕГ-10000/КНТ (1) та ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> (2) для температур 40 °С (а) та 60 °С (б).

З рисунку 3.53 (а) видно, при температурі 40 °С в системах ПЕГ-10000/КНТ та ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> спостерігається дещо відмінні пороги перколяції. Так, для системи ПЕГ-10000/КНТ значення критичної концентрації становило  $\phi_c = 0,0017 \pm 0,0001$ , для системи ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> поріг перколяції був  $\phi_c = 0,0020 \pm 0,0001$ . З даних, що були отримані для систем при температурі 60 °С, видно, що значення порогу перколяції також зростає з  $\phi_c = 0,0020 \pm 0,0001$  для систем без солі до  $\phi_c = 0,0022 \pm 0,0001$  для систем з LiClO<sub>4</sub>

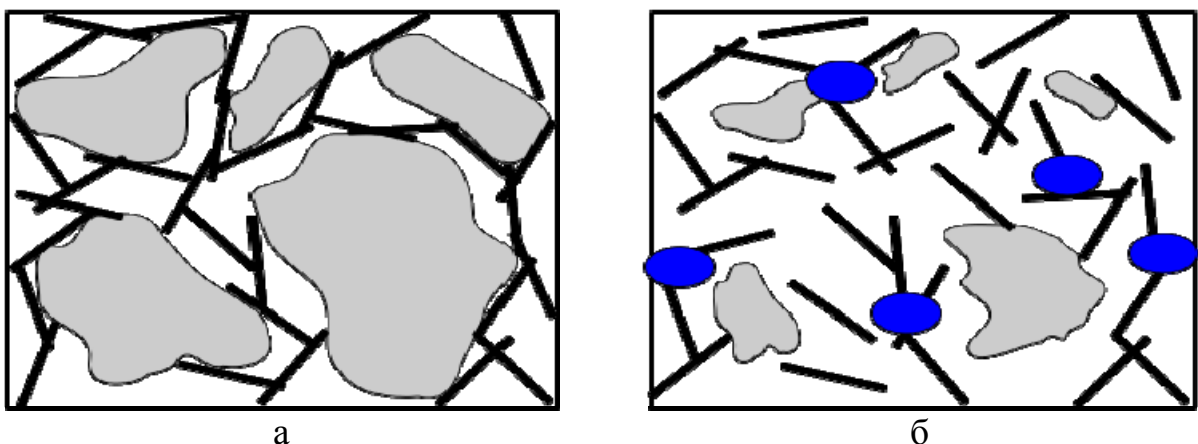


Рис. 3.54. Схематична структура систем ПЕГ-10000/КНТ (а) та ПЕГ-10000/КНТ/LiClO<sub>4</sub> (б).

З літературних даних відомо, що в напівкристалічних матрицях відбувається виштовхування частинок наповнювача, зокрема нанотрубок, в аморфну область під час кристалізації. На рис. 3.54 представлено схематичне зображення структури системи ПЕГ-10000/КНТ. Як видно з рисунку, кристалічні області матриці виштовхують частинки наповнювача в аморфну частину, створюючи ефект виключного об'єму (рис. 3.54 (а)). Частинки наповнювача будуть таким чином локалізовані в частині об'єму матриці, формуючи перколяційний кластер при більш низьких концентраціях. З іншого боку, відомо, що додавання солі може зменшувати ступінь кристалічності матриці ПЕГ [144]. При введенні  $\text{LiClO}_4$  до матриці ПЕГ-10000 відбувається зменшення її ступеню кристалічності (для концентрації 1:100 майже вдвічі). В свою чергу збільшення аморфної частини матриці зменшує ступінь локалізації частинок наповнювача, збільшуючи поріг перколяції системи (рис. 3.54 (б)). Варто зазначити, що для близько розташованих кластерів нанотрубок можливо утворення також електропровідних «мостів», аморфізація матриці відіграє сильнішу роль на формування перколяційного кластера системи і результуючий поріг перколяції збільшується.

Досягнення температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$  веде до плавлення кристалічних областей в матриці і збільшення її аморфної частини, завдяки чому відбуваються реакрація нанотрубок.

Таким чином, при дослідженні наповнених систем ПЕГ-10000/нанотрубки було показано, що в них відбувається прояв перколяційної поведінки з порогамі перколяції меншими ніж для аморфних систем. Встановлено, що варіювання температури може впливати на перколяційні параметри, збільшуючи поріг перколяції зі збільшенням температури. Додавання розчинника під час виготовлення композитів призвело до збільшення порогу перколяції. Тому є потреба в модифікації методів отримання зразків з метою покращення стабільності дисперсії та зменшення часу видалення розчинника в подальших дослідженнях. Модифікування

матриці за допомогою неорганічної солі приводило до суттєвого збільшення провідності матриці та певного модифікування перколяційних характеристик. Збільшення порогу перколяції при додаванні солі може бути пов'язане зі збільшенням аморфної долі матриці, тобто з відповідним зменшенням ефекту виключеного об'єму. Зменшення значень критичних індексів в системах з додаванням солі пов'язане зі значним впливом провідності матриці до загальної провідності системи та нівелюванням впливу нанотрубок на загальну провідність.

#### 3.4 Порівняння особливостей перколяційних явищ олігоалкіленгліколієвих матриць. Модельні розрахунки

В підрозділах 3.1-3.3 були представлені результати досліджень наповнених систем з матрицями ПЕГ-400, ППГ-425 та ПЕГ-10000. Для всіх типів матриць було встановлено характерну перколяційну поведінку при наповненні вуглецевими нанотрубками. Подібність хімічної будови досліджених матриць, однаковий в більшості досліджень тип електропровідного наповнювача, однакові умови проведення експерименту дають можливість проводити порівняльний аналіз результатів роботи. В даному параграфі буде проведене узагальнення відомостей про перколяційну поведінку систем на основі матриць ПЕГ-400, ППГ-425 та ПЕГ-10000.

3.4.1. Перколяційні властивості систем на основі ПЕГ-400, ППГ-425 та ПЕГ-10000. В ході дослідження нами були проаналізовані системи матрицею в яких були речовини з подібною хімічною структурою, але з різними фізичними властивостями та надмолекулярною організацією. Матриці ПЕГ-400 та ПЕГ-425 перебувають при температурі 20 °С у вигляді в'язких рідин, маючи майже однакову в'язкість та близькі значення густини, проте рівні електропровідності для ненаповнених матриць відрізняються приблизно на порядок. Матриці ПЕГ-400 та ПЕГ-10000 мають однакову хімічну структуру,

але значна відмінність в значенні молекулярної маси приводить до того, що матриця ПЕГ-10000 при звичайних умовах перебуває в кристалічному стані, а матриця ПЕГ-400 у в'язкотекучому. Окрім цього, високомолекулярна матриця ПЕГ-10000 має значно більшу в'язкість розплаву, що може змінювати умови диспергації та кінетично зменшувати агрегацію частинок. На рис. 3.55 представлені порівняльні концентраційні залежності досліджуваних матриць.

Як ми бачимо з наведеного рисунку перколяційна поведінка систем на основі матриць ПЕГ-400 та ППГ-425 є подібною (криві в приведених координатах майже співпадають) та спостерігаються близькі значення порогів перколяції. Перколяційна поведінка систем на основі матриці ПЕГ-10000 має значні відмінності від ПЕГ-400 та ППГ-425. Так, спостерігається значне зменшення порогу перколяції до  $\phi_c = 0,0015 \pm 0,0001$ , окрім цього відрізняється характер зміни провідності в околі перколяційного переходу.

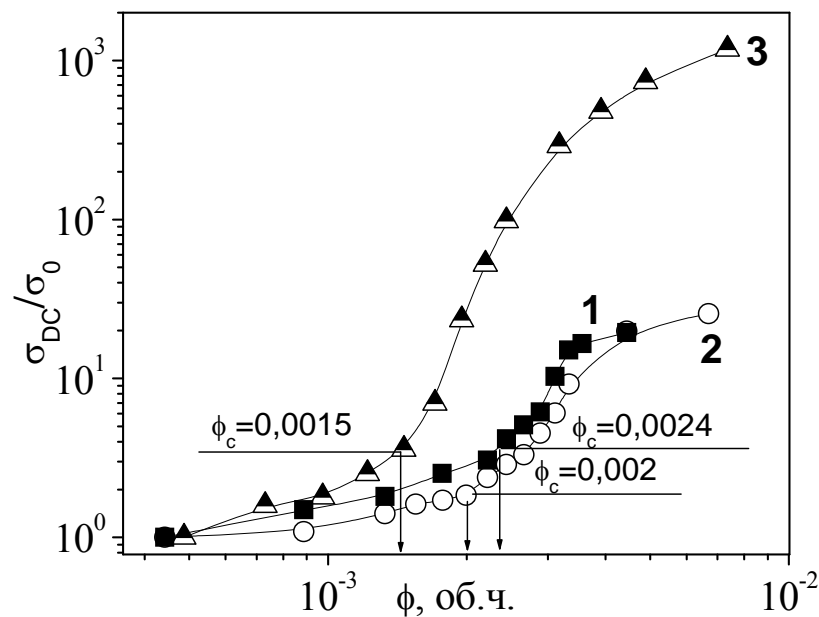


Рис. 3.55. Концентраційні залежності приведеної провідності для систем ПЕГ-400 (1), ППГ-425 (2), ПЕГ-10000 (3).

Матриці ПЕГ-400 та ППГ-425 при  $T = 20$  °C є аморфними в той час як матриця ПЕГ-10000 є кристалічною ( $\chi \approx 90,2$  %). Згідно літературних даних в напівкристалічних матрицях відбувається виштовхування частинок наповнювача в аморфну область [40, 144]. Результатом такого процесу стає

збільшення ефективності утворення електропровідних каналів. Так, поріг перколяції значно зменшується, а електропровідність зростає. У цей час в аморфних матрицях ефекту виключеного об'єму немає, тому для нанотрубок доступний весь об'єм матриці. Це значно зменшує ймовірність утворення контактів між електропровідними частинками та зсуває поріг перколяції в область більших концентрацій. Окрім цього, в області більших концентрації процеси агрегації нанотрубок в рідких матрицях стають більш суттєвими. Утворення вторинних агрегатів може негативно відобразитися на електричній провідності менш в'язких систем, зокрема, на основі ПЕГ-400 та ППГ-425. Морфологія агрегатів наповнених систем може бути показана на мікрофотографіях систем з концентрацією наповнення 0,0049 (рис. 3.56).

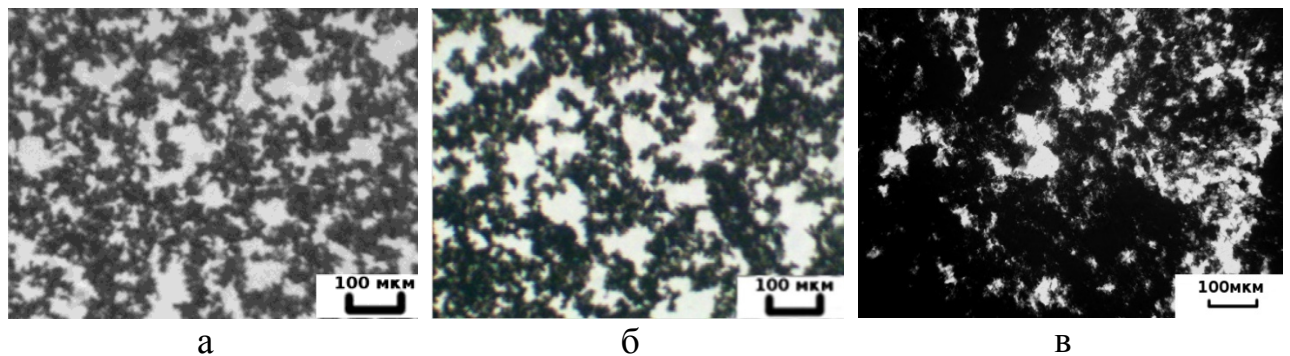


Рис. 3.56. Мікрофотографії систем на основі ПЕГ-400 (а), ППГ-425 (б) та ПЕГ-10000 (в) при вмісті нанотрубок 0,0049.

На приведених знімках видно, що для систем ПЕГ-400 та ППГ-425 морфологія агрегатів подібна, в той час як стан системи на основі ПЕГ-10000 суттєво відрізняється. Дані мікрофотографії були кількісно проаналізовані за допомогою алгоритму Fractal Box Counting (програма ImageJ 1.48). В результаті були отримані фрактальні розмірності, які становили  $d_m = 1,68$  для систем на основі ПЕГ-400,  $d_m = 1,67$  для ППГ-425,  $d_m = 1,94$  для ПЕГ-10000. В системах на основі матриці ПЕГ-10000 за рахунок більшої в'язкості розплаву ефекти агрегації частинок менш виражені. Більші значення фрактальної розмірності для ПЕГ-10000 дають можливість говорити про те, що в даних системах більша частина наповнювача перебуває в вільному від агрегатів стані у порівнянні з матрицями ПЕГ-400 та ППГ-425. Таким чином кількість контактів при однаковій



концентрації в матриці ПЕГ-10000 значно більша, ніж в матрицях ПЕГ-400 та ППГ-425, що і проявляється в більших рівнях провідності та в значному перколяційному стрибку. Поведінка електропровідності досліджуваних систем була більш детально досліджена з урахуванням скейлінгового формалізму за допомогою рівнянь (3.1) та (3.2). Результати аналізу графічно були представлені на рис. 3.57. Як видно з рис. 3.57, хід графіків в приведених координатах має різні нахили, що свідчить про відмінність скейлінгових індексів. Отримані при апроксимації значення скейлінгових індексів наведено в таблиці 3.8.

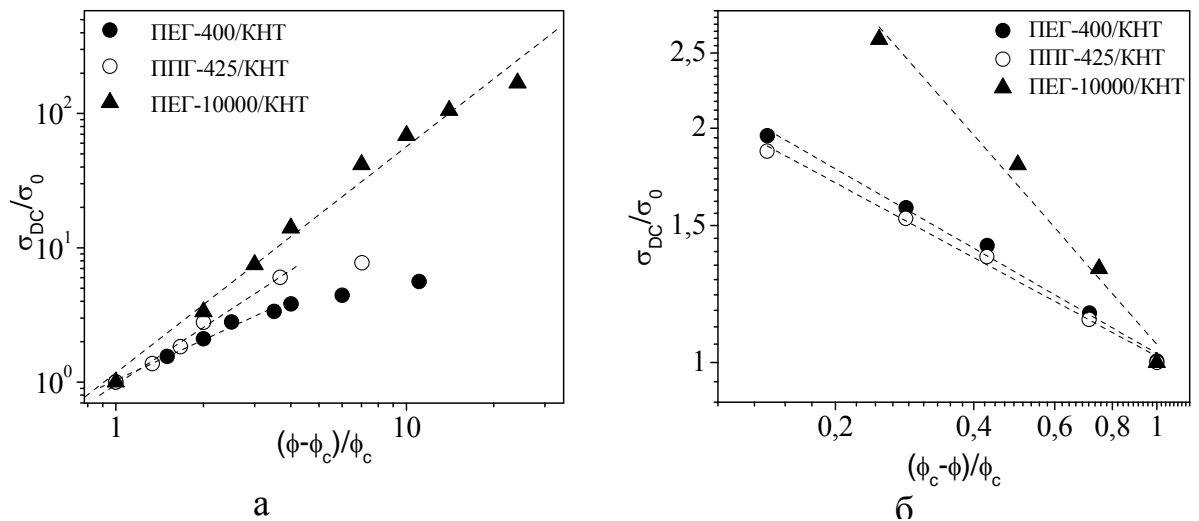


Рис. 3.57. Результати апроксимації експериментальних даних для систем олігооксиалкіленгліколь/нанотрубки за допомогою рівнянь (3.1) (а) та (3.2) (б).

Таблиця 3.8

Перколяційні параметри систем ПЕГ-400/КНТ, ППГ-425/КНТ та ПЕГ-10000/КНТ

матриця параметр	ПЕГ-400	ППГ-425	ПЕГ-10000
$\phi_c$	0,0024	0,002	0,0015
$t$	1,17	1,42	1,65
$s$	0,52	0,51	0,69
$d_m$	1,68	1,67	1,94

Як видно з наведених даних, критичні індекси в системі ПЕГ-10000 є найближчими до теоретичних значень. Помітне зменшення значень критичних індексів та нахилів в системах на основі матриць ПЕГ-400 та ППГ-425 може бути пов'язане з різними факторами, серед яких згадуваний в літературі ефект агрегації. З іншої точки зору, як було помічено в ході нашого

дослідження в системах з підвищеним рівнем провідності матриці відбувається зниження критичних індексів. Дослідження такого ефекту, як нам відомо, проводиться вперше. Таке зменшення індексів внаслідок зміни провідності матриці може говорити про комплексний процес переносу заряду через систему, де разом із електронною провідністю через перколяційний кластер має значний внесок йонна провідність через матрицю. Тому, перколяційний процес в таких системах не може бути точно описаний скейлінговими співвідношеннями (3.1) та (3.2). Можливим для дослідження систем, де матриця має значну електричну провідність є використання узагальненого рівняння ефективного середовища або використання інших моделей відомих в літературі [145].

3.4.2. Модельні розрахунки. Серед підходів, що дозволяють описувати ефективну електричну провідність систем, що складаються з компонентів з різною провідністю підхід Бруггемана успішно застосовується для розбавлених систем, а також для опису систем з близькими рівнями провідності компонентів [146].

$$(1 - \phi) \cdot \frac{\sigma_m - \sigma_{DC}(\phi)}{\sigma_m + 2\sigma_{DC}(\phi)} + \phi \cdot \frac{\sigma_n - \sigma_{DC}(\phi)}{\sigma_n + 2\sigma_{DC}(\phi)} = 0, \quad (3.23)$$

де  $\sigma_{DC}(\phi)$ ,  $\sigma_m$ ,  $\sigma_n$  – провідність системи, матриці та наповнювача, відповідно,  $\phi$  – концентрація наповнювача. У випадку, коли різниця між провідністю матриці та наповнювача відрізняється суттєво рівняння Бруггемана передбачає різке зростання провідності при досягненні вмісту фази з високою провідністю 0,33. Однак, для систем, наповнених нанотрубками типові значення порогів перколяції є набагато меншими. На рис. 3.58 видно, що використання даного підходу для опису експериментальних даних не дозволяє досягти відповідності між експериментом та теорією.

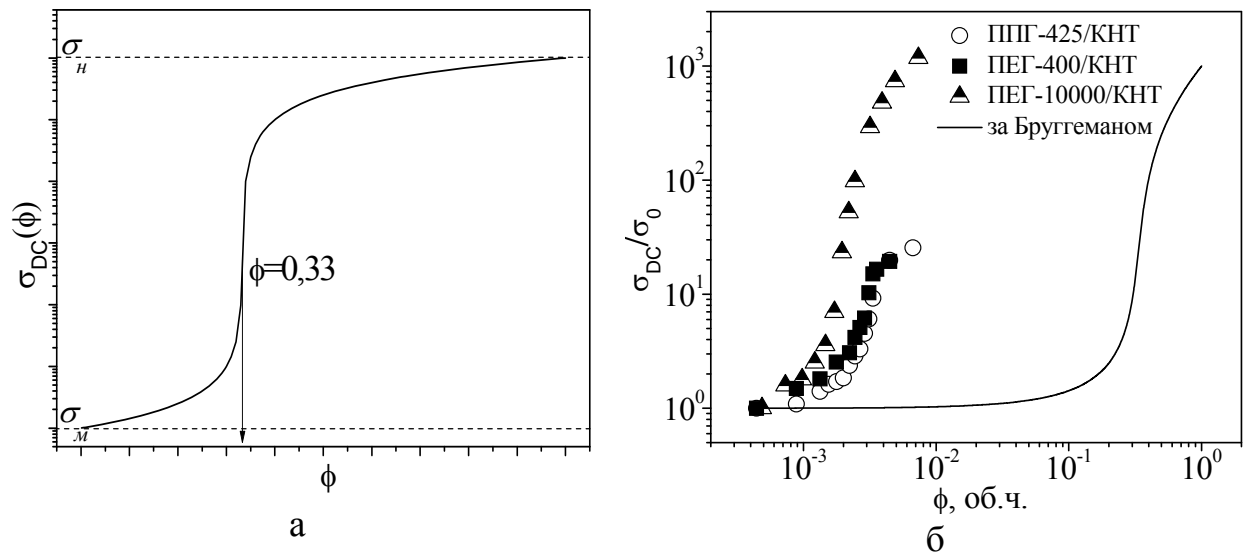


Рис. 3.58. Загальний вигляд функції Бруггемана (а), апроксимація експериментальних даних за допомогою (рів. 3.23) (б).

Причиною такої поведінки є те, що рівняння Бруггемана не враховує формування перколяційного кластера в системі. Тому, для моделювання залежностей провідності наповнених систем в нашому дослідженні необхідно використовувати підходи, які враховують наднизьку концентрацію перколяційного порогу. Характерним для концентраційної залежності електропровідності багатьох наповнених систем є наявність трьох ділянок: ділянки з мінімальною і максимально провідністю до та після порогу перколяції, відповідно, а також ділянка з експоненційним зростанням провідності в області перколяційного переходу. Сигмоїдальна залежність має подібний вигляд і може бути використана для опису даних провідності. Функція для опису провідності наповнених систем може бути записана у вигляді рівняння [147]:

$$\sigma_{DC}(\phi) = \sigma_M + \frac{\sigma_H - \sigma_M}{1 + e^{-\frac{\phi - \phi_c}{w}}}, \quad (3.24)$$

де  $w$  – параметр, що характеризує ширину переходу,  $\phi_c$  – поріг перколяції.

Типовий вигляд функції (рів. 3.24) показано на рис. 3.59 а. Як можна побачити, функція є симетричною відносно точки  $\phi_c$ , а стрімкість зростання провідності при перколяційному переході обернено залежить від величини

параметру  $w$ .

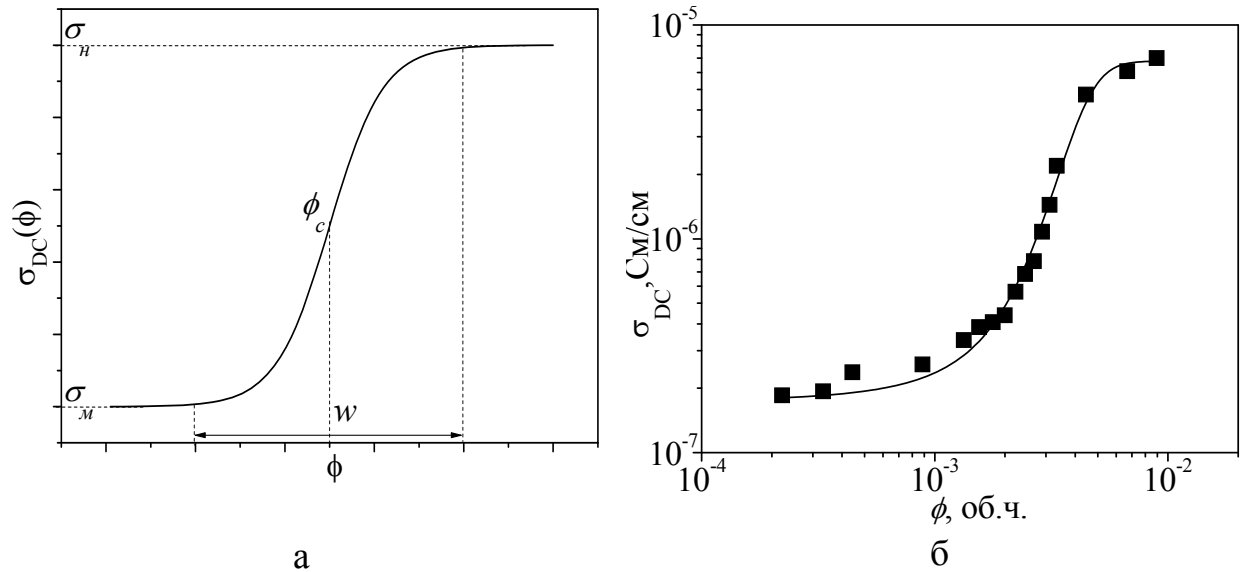


Рис. 3.59. Загальний вигляд сигмоїдальної функції (а), апроксимація експериментальних даних системи ППГ-425/КНТ за допомогою (рів. 3.14) (б)

Сигмоїдальна функція дозволяє досить точно описувати експериментальні данні провідності системи ППГ-425/КНТ (рис. 3.59 б). В цей час для систем ПЕГ-400/КНТ та ПЕГ-10000/КНТ спостерігаються суттєві розбіжності між теорією та експериментом. Причиною розбіжностей є те, що зазвичай для тривимірних систем поведінка провідності в околі перколяційного переходу є несиметричною відносно критичної точки і характеризується рівняннями з різними степеневими показниками для областей до та після порогу перколяції.

Як було показано в роботі використання скейлінгового підходу для провідності систем дає можливість досить точно описати властивості в області перколяційного переходу. Проте критичні індекси, що були отримані, менші за теоретичні для тривимірних систем. Специфікою систем, що досліджувались є відносно високий власний рівень провідності матриці. Для опису систем, в яких відбувається перколяційний перехід проте різниця між провідністю матриці та наповнювача незначна необхідно використовувати підходи, що враховують як провідність матриці так перколяційну поведінку поблизу порогу перколяції.

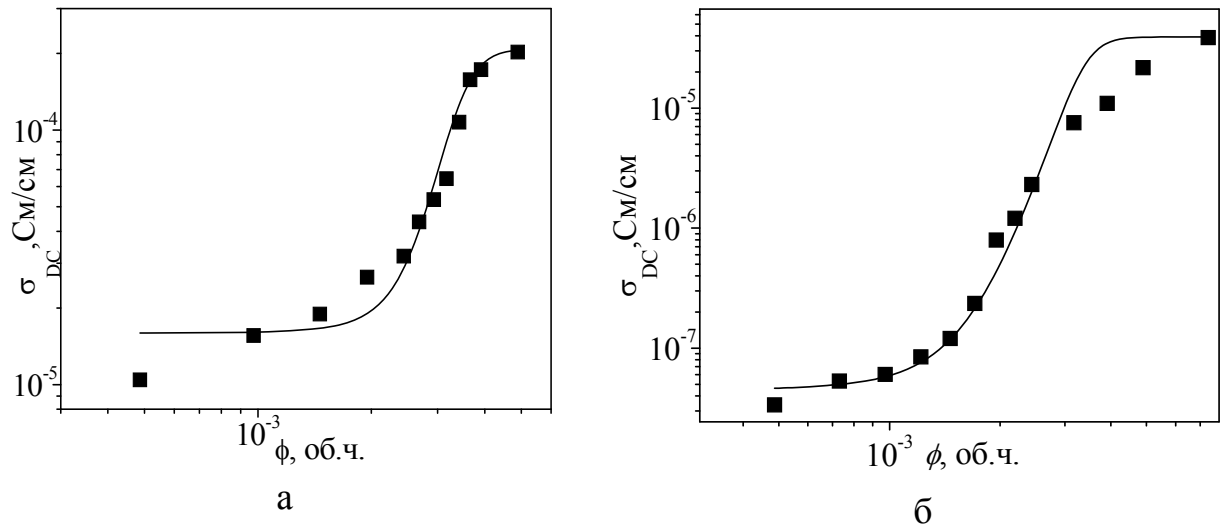


Рис. 3.60. Апроксимація експериментальних даних систем ПЕГ-400/КНТ (а) та ПЕГ-10000/КНТ (б) за допомогою (рів. 3.22).

Маклахлан запропонував підхід, який узагальнює теорію ефективного середовища на випадок, коли в системі відбувається перколяційний перехід шляхом введення у рівняння додаткових параметрів. Загальний вигляд рівняння Маклахлана має наступний вигляд [84-87]:

$$(1 - \phi) \cdot \frac{\sigma_M^{1/s} - \sigma_{DC}^{1/s}}{\sigma_M^{1/s} + A\sigma_{DC}^{1/s}} + \phi \cdot \frac{\sigma_H^{1/t} - \sigma_{DC}^{1/t}}{\sigma_H^{1/t} + A\sigma_{DC}^{1/t}} = 0, \quad (3.23)$$

де  $s, t$  – критичні показники,  $A = (1 - \phi_c) / \phi_c$ ,  $\phi_c$  – поріг перколяції. Вигляд функції (рів. 3.23) показано на рис. 3.61.

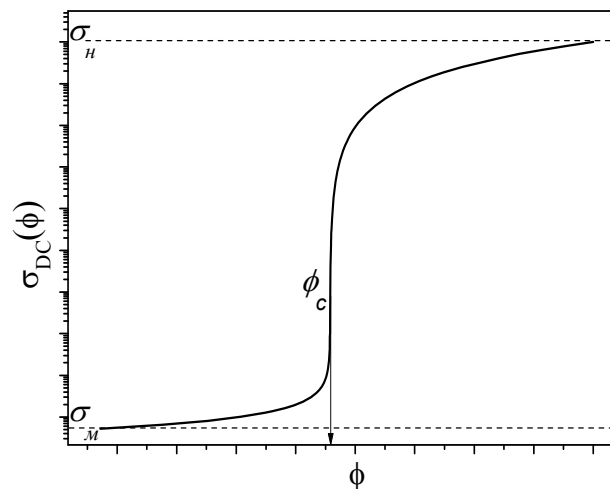


Рис. 3.61. Залежність провідності від концентрації за Маклахланом ( $s=0,73, t=2$ ).

Рівняння Маклахлана було використано для апроксимації

експериментальних даних наповнених систем. Апроксимація даних системи ПЕГ-10000/КНТ показано на рис. 3.62.

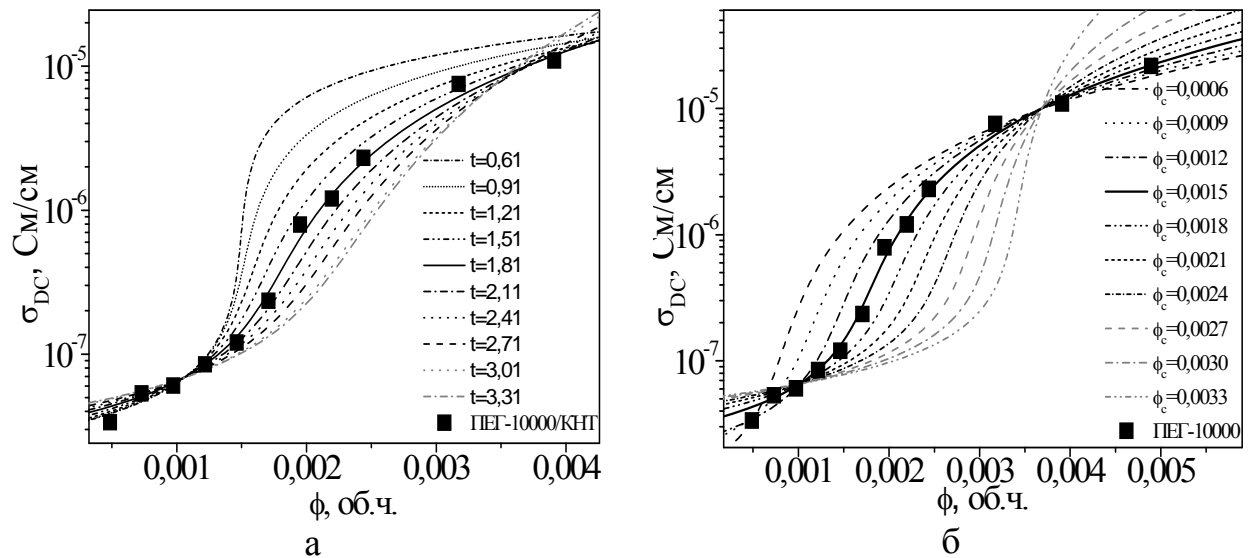


Рис. 3.62. Використання рівняння Маклахлана для опису експериментальних даних провідності системи ПЕГ-10000/КНТ при сталих  $s=0,71$  та  $\phi_c=0,0015$  (а) та  $s=0,71$  та  $t=1,81$ .

Як можна побачити, підхід Маклахлана дозволяє за допомогою одного рівняння точно описати експериментальні данні. В таблиці наведено параметри скейлінгових рівнянь та рівняння Маклахлана для досліджених у роботі наповнених систем.

Таблиця 3.10

Значення параметрів скейлінгових рівнянь та рівняння Маклахлана для систем з карбонанотрубками

Система/ параметр	ПЕГ-400	ПЕГ-400 +LiClO <sub>4</sub>	ППГ-425	ППГ-425 +LiClO <sub>4</sub>	ПЕГ-10000	ПЕГ-10000 +LiClO <sub>4</sub>
Скейлінговий підхід						
$\phi_c$	0,0024	0,0022	0,002	0,0018	0,0017	0,002
$t$	1,17	0,86	1,42	1,05	1,65	1,32
$s$	0,54	0,23	0,51	0,26	0,69	0,38
Підхід МакЛлахлана						
$\phi_c$	0,0024	0,0022	0,002	0,0018	0,0017	0,002
$t$	1,79	1,72	1,8	1,74	1,81	1,75
$s$	0,68	0,66	0,69	0,68	0,71	0,68

З таблиці видно, що критичні параметри скейлінгового підходу є меншими, ніж передбачає теорія. З іншого боку параметри, що отримані за

допомогою підходу Маклахлана є близькими до теоретичних, що може свідчити про коректніший опис таким підходом систем з високою власною провідністю матриці.

Отже електропровідність наповнених нанотрубками олігооксиалкіленгліколів може бути описана за допомогою скейлінгового підходу та підходу Маклахлана завдяки врахуванню в їх рівняннях перколяційних параметрів. Врахування перколяційних параметрів дозволяє апроксимувати експериментальні данні, які є несиметричними відносно критичної точки. Використання класичного підходу Бруггемана не дозволяє описувати системи наповнені нанотрубками за рахунок наднизького порогу перколяції.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше проведено систематичне дослідження перколяційних властивостей в системах на основі олігооксиалкіленгліколів різної морфології та вуглецевих нанотрубок (КНТ).

2. Встановлено, що поріг перколяції в системах типу олігооксиалкіленгліколь/КНТ спостерігається вже при концентраціях наповнювача  $\sim 0,002$  об. ч., що зв'язано з анізотрією нанотрубок. Показано, що тип матриці (ППГ-425, ПЕГ-400) практично не впливає на поріг перколяції, що можна пояснити однаковим розподілом нанотрубок в системах з однаковою в'язкістю та близькою термодинамічною спорідненістю з наповнювачем.

3. Показано, що при переході від аморфних (ППГ-425) (або частково аморфних (ПЕГ-400)) олігооксиалкіленгліколієвих систем до кристалічних (ПЕГ-10000) спостерігається різкий зсув порогу перколяції у бік менших концентрацій (з  $\phi_c \approx 0,0024$  для ПЕГ-400 до  $\phi_c \approx 0,0015$  для ПЕГ-10000). Даний ефект пояснено в рамках морфологічної моделі, в якій припускається, що в кристалічних системах розподіл нанотрубок відбувається переважно в граничних прошарках між мікрокристалітами.

4. Аналіз перколяційної поведінки на основі класичних теоретичних підходів показав, що значення критичного індексу провідності  $t$  ( $t \approx 1,17$  для ПЕГ-400,  $t \approx 1,42$  для ППГ-425,  $t \approx 1,65$  для ПЕГ-10000) відрізняється від теоретичного значення  $t \approx 2$ , яке передбачається статистичною теорією перколяції. Це свідчить про більш складний характер переносу заряду в таких системах у порівнянні з перколяційний механізмом провідності і може бути зв'язано: з наявністю непрямих контактів між нанотрубками, великою провідністю олігооксиалкіленгліколієвої матриці, нерівномірним (не статистичним) розподілом нанотрубок та анізотрією наповнювача.

5. Встановлено, що в залежності від способу диспергування можливе формування кластерів двох типів: з прямими контактами між нанотрубками; та кластерів «збагачених» оксиалкіленгліколем, в яких



перенос заряду між нанотрубками відбувається за рахунок ефектів тунелювання через тонкі прошарки матриці.

6. Показано, що додавання в систему олігооксиалкіленгліколь/КНТ невеликої кількості модифікаторів може різко змінити перколяційні властивості композитів, що є важливим при розробці технологій одержання нанокомпозитів з новими керованими функціональними властивостями.

Спостерігалось, що при додаванні органомодифікованого лапоніту, який має здатність до ексfolіації в олігооксиалкіленгліколієвій матриці, поріг перколяції зменшується більш ніж в два рази ( $\phi_c \approx 0,0009$ ), що пояснюється більш рівномірним розподілом нанотрубок у такій системі.

Встановлено, що додавання літієвої солі змінює механізм провідності в системі олігооксиалкіленгліколь/КНТ, на що вказує різке зменшення критичного індекса провідності  $t$  ( $t \approx 0,86$  для ПЕГ-400,  $t \approx 1,05$  для ППГ-425,  $t \approx 1,32$  для ПЕГ-10000). Цей ефект можна пояснити утворенням додаткових каналів переносу заряду в системі олігооксиалкіленгліколь/КНТ/ $\text{LiClO}_4$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Stauffer D. Introduction to percolation theory / D. Stauffer, A. Aharony. — London : Taylor & Francis, 2003.
2. Mitescu C. D. Critical exponent for 3-d percolation conductivity, revisited / C. D. Mitescu, M. J. Musolf // Journal de Physique Lettres. — 1983. — Vol. 44, No. 16. — P. 679–683.
3. Sahimi M. Critical exponents and thresholds for percolation and conduction / M. Sahimi // The Mathematics and Physics of Disordered Media: Percolation, Random Walk, Modeling, and Simulation. — Springer, 1983. — P. 314–346.
4. П. Де Жен Идеи скейлинга в физике полимеров / П. Де Жен. — Москва : Мир, 1982.
5. Levinshtein M. E. The relation between the critical exponents of percolation theory / M. E. Levinshtein, B. I. Shklovskii, M. S. Shur, A. L. Efros // Zh. Eksp. Theor. Fiz. — 1975. — Vol. 69. — P. 386.
6. Xu X. Simultaneous analysis of three-dimensional percolation models / X. Xu, J. Wang, J.-P. Lv, Y. Deng // Frontiers of Physics. — 2014. — Vol. 9, No. 1. — P. 113–119.
7. Stanley H. E. Cluster shapes at the percolation threshold: and effective cluster dimensionality and its connection with critical-point exponents / H. E. Stanley // Journal of Physics A: Mathematical and General. — 1977. — Vol. 10, No. 11. — P. L211.
8. Alexander S. Density of states on fractals: «fractons» / S. Alexander, R. Orbach // Journal de Physique Lettres. — 1982. — Vol. 43, No. 17. — P. 625–631.
9. Foulger S. H. Reduced percolation thresholds of immiscible conductive blends / S. H. Foulger // Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics. — 1999. — Vol. 37, No. 15. — P. 1899–1910.
10. Levon K. Multiple percolation in conducting polymer blends / K. Levon, A. Margolina, A. Z. Patashinsky // Macromolecules. — 1993. — Vol. 26, No. 15. — P. 4061–4063.
11. D.S. McLACHLAN Measurement and analysis of a model dual conductivity medium using a generalized effective medium theory / D.S. McLACHLAN // Physica A. — 1989. — Vol. 157. — P. 188–191.

12. McLachlan D. S. The ac and dc conductivity of nanocomposites / D. S. McLachlan, G. Sauti // *Journal of Nanomaterials*. — 2007. — Vol. 2007. — P. 1–9.
13. McLachlan D. S. Fitting the dc conductivity and first order ac conductivity results for continuum percolation media, using percolation theory and a single phenomenological equation / D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, J. Wu // *Physica B: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 338, No. 1-4. — P. 261–265.
14. McLachlan D. S. The correct modelling of the second order terms of the complex ac conductivity results for continuum percolation media, using a single phenomenological equation / D. S. McLachlan, C. Chiteme, W. D. Heiss, J. Wu // *Physica B: Condensed Matter*. — 2003. — Vol. 338, No. 1-4. — P. 256–260.
15. D.S. McLACHLAN Equation for the permeability of binary magnetic mixtures / D.S. McLACHLAN, H. WHITE // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1987. — Vol. 67. — P. 37–42.
16. Ou R. Assessment of percolation and homogeneity in abs/carbon black composites by electrical measurements / R. Ou, R. A. Gerhardt, C. Marrett[et al.] // *Composites Part B: Engineering*. — 2003. — Vol. 34, No. 7. — P. 607–614.
17. Cao Q. Thermal-induced percolation in high-density polyethylene/carbon black composites / Q. Cao, Y. Song, Y. Tan, Q. Zheng // *Polymer*. — 2009. — Vol. 50, No. 26. — P. 6350–6356.
18. K. Benaboud Electrical properties of carbon black-epoxy resin heterogeneous material near the percolation threshold / K. Benaboud, N. E. Achour, F. Carmona, L. Salome // *Ann. Chi. Sci. Mat.* — 1998. — Vol. 23. — P. 315–318.
19. Lonjon A. Low filled conductive p(vdf-trfe) composites: influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires / A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2012. — Vol. 358, No. 23. — P. 3074–3078.
20. Logakis E. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites / E. Logakis, P. Pissis, D. Pospiech[et al.] // *European Polymer Journal*. — 2010. — Vol. 46, No. 5. — P. 928–936.
21. Li J. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes / J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow[et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2007. — Vol. 17, No. 16. — P. 3207–3215.

22. Tjong S. C. Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold / S. C. Tjong, G. D. Liang, S. P. Bao // *Scripta Materialia*. — 2007. — Vol. 57, No. 6. — P. 461–464.
23. Han M. S. Electrical, morphological and rheological properties of carbon nanotube composites with polyethylene and poly(phenylene sulfide) by melt mixing / M. S. Han, Y. K. Lee, H. S. Lee[et al.] // *Chemical Engineering Science*. — 2009. — Vol. 64, No. 22. — P. 4649–4656.
24. A. Celzard Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler / A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze[et al.] // *PHYSICAL REVIEW B*. — 1996. — Vol. 53, No. 10. — P. 6209–6214.
25. Socher R. The influence of matrix viscosity on mwcnt dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites / R. Socher, B. Krause, M. T. Müller[et al.] // *Polymer*. — 2012. — Vol. 53, No. 2. — P. 495–504.
26. Sandler J. K. W. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites / J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch[et al.] // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44, No. 19. — P. 5893–5899.
27. Battisti A. Percolation threshold of carbon nanotubes filled unsaturated polyesters / A. Battisti, A. A. Skordos, I. K. Partridge // *Composites Science and Technology*. — 2010. — Vol. 70, No. 4. — P. 633–637.
28. Kovacs J. Z. Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites / J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer // *Composites Science and Technology*. — 2007. — Vol. 67, No. 5. — P. 922–928.
29. Kasaliwal G. R. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on mwcnt agglomerate dispersion / G. R. Kasaliwal, A. Gödel, P. Pötschke, G. Heinrich // *Polymer*. — 2011. — Vol. 52, No. 4. — P. 1027–1036.
30. Pegel S. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts / S. Pegel, P. Pötschke, G. Petzold[et al.] // *Polymer*. — 2008. — Vol. 49, No. 4. — P. 974–984.
31. Alig I. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts / I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger[et al.] // *Polymer*. — 2012. — Vol. 53, No. 1. — P. 4–28.
32. Alig I. Conductivity spectroscopy on melt processed polypropylene–multiwalled carbon nanotube composites: recovery after shear and

- crystallization / I. Alig, D. Lellinger, S. M. Dudkin, P. Pötschke // *Polymer*. — 2007. — Vol. 48, No. 4. — P. 1020–1029.
33. Palza H. Modifying the electrical behaviour of polypropylene/carbon nanotube composites by adding a second nanoparticle and by annealing processes / H. Palza // *Express Polymer Letters*. — 2012. — Vol. 6, No. 8. — P. 639–646.
  34. Al-Saleh M. H. Cnt/abs nanocomposites by solution processing: proper dispersion and selective localization for low percolation threshold / M. H. Al-Saleh, H. K. Al-Anid, Y. A. Hussain // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2013. — Vol. 46. — P. 53–59.
  35. Baudouin A.-C. Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers / A.-C. Baudouin, C. Bailly, J. Devaux // *Polymer Degradation and Stability*. — 2010. — Vol. 95, No. 3. — P. 389–398.
  36. Shrivastava N. K. Development of electrical conductivity with minimum possible percolation threshold in multi-wall carbon nanotube/polystyrene composites / N. K. Shrivastava, B. B. Khatua // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49, No. 13. — P. 4571–4579.
  37. Balogun Y. A. Enhanced percolative properties from partial solubility dispersion of filler phase in conducting polymer composites (cpcs) / Y. A. Balogun, R. C. Buchanan // *Composites Science and Technology*. — 2010. — Vol. 70, No. 6. — P. 892–900.
  38. Gupta S. Effect of the fabrication method on the electrical properties of poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/carbon black composites / S. Gupta, R. Ou, R. A. Gerhardt // *Journal of electronic materials*. — 2006. — Vol. 35, No. 2. — P. 224–229.
  39. Huang C. Matrix crystallization induced simultaneous enhancement of electrical conductivity and mechanical performance in poly(l-lactide)/multiwalled carbon nanotubes (plla/mwcnts) nanocomposites / C. Huang, H. Bai, H. Xiu[et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2014. — Vol. 102. — P. 20–27.
  40. Li Y.-J. Effect of the matrix crystallinity on the percolation threshold and dielectric behavior in percolative composites / Y.-J. Li, M. Xu, J.-Q. Feng[et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2007. — Vol. 106, No. 5. — P. 3359–3365.
  41. Ke K. A comparison of melt and solution mixing on the dispersion of carbon nanotubes in a poly(vinylidene fluoride) matrix / K. Ke, Y. Wang, X.-Q. Liu[et al.] // *Composites Part B: Engineering*. — 2012. — Vol. 43, No. 3. — P. 1425–1432.

42. Bose S. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile–butadiene–styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending / S. Bose, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni, P. Pötschke // *Composites Science and Technology*. — 2009. — Vol. 69, No. 3-4. — P. 365–372.
43. Díez-Pascual A. M. Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly(phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles / A. M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, G. Ellis // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2012. — Vol. 43, No. 4. — P. 603–612.
44. Pan Y. Percolation and gel-like behavior of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composites influenced by nanotube aspect ratio / Y. Pan, L. Li // *Polymer*. — 2013. — Vol. 54, No. 3. — P. 1218–1226.
45. Menzer K. Percolation behaviour of multiwalled carbon nanotubes of altered length and primary agglomerate morphology in melt mixed isotactic polypropylene-based composites / K. Menzer, B. Krause, R. Boldt[et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2011. — Vol. 71, No. 16. — P. 1936–1943.
46. Chu C.-C. Electrical conductivity and thermal stability of polypropylene containing well-dispersed multi-walled carbon nanotubes disentangled with exfoliated nanoplatelets / C.-C. Chu, K. L. White, P. Liu[et al.] // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, No. 12. — P. 4711–4721.
47. Bangarusampath D. S. Rheological and electrical percolation in melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites / D. S. Bangarusampath, H. Ruckdäschel, V. Altstädt[et al.] // *Chemical Physics Letters*. — 2009. — Vol. 482, No. 1-3. — P. 105–109.
48. McClory C. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/mwcnt nanocomposites / C. McClory, P. Pötschke, T. McNally // *Macromolecular Materials and Engineering*. — 2011. — Vol. 296, No. 1. — P. 59–69.
49. J.G. Meier Processing dependency of percolation threshold of mwcnts in a thermoplastic lastomeric block copolymer / J.G. Meier, C. Crespo, J.L. Pelegay[et al.] // *Polymer*. — 2011. — No. 52. — P. 1788–1796.
50. Foulger S. H. Electrical properties of composites in the vicinity of the percolation threshold / S. H. Foulger // *Journal of applied polymer science*. — 1999. — Vol. 72, No. 12. — P. 1573–1582.
51. Dang Z.-M. Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites / Z.-M.

- Dang, K. Shehzad, J.-W. Zha[et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2011. — Vol. 72, No. 1. — P. 28–35.
52. Bhatia R. Characterization, electrical percolation and magnetization studies of polystyrene/multiwall carbon nanotube composite films / R. Bhatia, V. Prasad, R. Menon // *Materials Science and Engineering: B*. — 2010. — Vol. 175, No. 3. — P. 189–194.
  53. Huang C.-L. Rheological and conductive percolation laws for syndiotactic polystyrene composites filled with carbon nanocapsules and carbon nanotubes / C.-L. Huang, C. Wang // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49, No. 7. — P. 2334–2344.
  54. Zhao X. Spray deposited fluoropolymer/multi-walled carbon nanotube composite films with high dielectric permittivity at low percolation threshold / X. Zhao, A. A. Koos, B. T. T. Chu[et al.] // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, No. 3. — P. 561–569.
  55. Bansal M. Low electrical percolation threshold and pl quenching in solution-blended mwnt–meh ppv nanocomposites / M. Bansal, R. Srivastava, C. Lal[et al.] // *Journal of Experimental Nanoscience*. — 2010. — Vol. 5, No. 5. — P. 412–426.
  56. Reghu M. Transport in polyaniline networks near the percolation threshold / M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang[et al.] // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, No. 19. — P. 13931.
  57. Zhang J. Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/mwnt composites with low percolation threshold / J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M. Matsuo // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, No. 5. — P. 1311–1320.
  58. Yao S.-H. Influence of aspect ratio of carbon nanotube on percolation threshold in ferroelectric polymer nanocomposite / S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, No. 21. — P. 212901.
  59. Hu G. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes / G. Hu, C. Zhao, S. Zhang[et al.] // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47, No. 1. — P. 480–488.
  60. Kim K. T. Non-destructive functionalization of multi-walled carbon nanotubes with naphthalene-containing polymer for high performance nylon66/multi-walled carbon nanotube composites / K. T. Kim, W. H. Jo // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49, No. 3. — P. 819–826.

61. Jin S. H. Electrical and rheological properties of polycarbonate/multiwalled carbon nanotube nanocomposites / S. H. Jin, D. K. Choi, D. S. Lee // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2008. — Vol. 313-314. — P. 242–245.
62. Slobodian P. Poly(methyl methacrylate)/multi-wall carbon nanotubes composites prepared by solvent cast technique: composites electrical percolation threshold / P. Slobodian, A. Lengalova, P. Saha, M. Slouf // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. — 2007. — Vol. 26, No. 16. — P. 1705–1712.
63. Anand K A. Pet-swnt nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation / A. Anand K, U. S. Agarwal, A. Nisal, R. Joseph // *European Polymer Journal*. — 2007. — Vol. 43, No. 6. — P. 2279–2285.
64. Park K. S. Dispersion and aspect ratio of carbon nanotubes in aqueous suspension and their relationship with electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer composites / K. S. Park, J. R. Youn // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, No. 6. — P. 2322–2330.
65. Inam F. Shortened carbon nanotubes and their influence on the electrical properties of polymer nanocomposites / F. Inam, M. J. Reece, T. Peijs // *Journal of Composite Materials*. — 2011. — Vol. 46, No. 11. — P. 1313–1322.
66. Yang K. Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant sdb: the role of sonication energy / K. Yang, Z. Yi, Q. Jing[et al.] // *Chinese Science Bulletin*. — 2013. — Vol. 58, No. 17. — P. 2082–2090.
67. Kasaliwal G. R. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate / G. R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Göldel[et al.] // *Polymer*. — 2010. — Vol. 51, No. 12. — P. 2708–2720.
68. Sahoo N. G. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes / N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho[et al.] // *Progress in Polymer Science*. — 2010. — Vol. 35, No. 7. — P. 837–867.
69. Bilotti E. Controlling the dynamic percolation of carbon nanotube based conductive polymer composites by addition of secondary nanofillers: the effect on electrical conductivity and tuneable sensing behaviour / E. Bilotti, H. Zhang, H. Deng[et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2013. — Vol. 74. — P. 85–90.
70. Carabineiro S. A. Effect of the carbon nanotube surface characteristics on the conductivity and dielectric constant of carbon nanotube/poly (vinylidene



- fluoride) composites / S. A. Carabineiro, M. F. Pereira, J. N. Pereira[et al.] // *Nanoscale research letters*. — 2011. — Vol. 6, No. 1. — P. 1–5.
71. Curran S. A. Electrical transport measurements of highly conductive carbon nanotube/poly(bisphenol a carbonate) composite / S. A. Curran, J. Talla, S. Dias[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105, No. 7. — P. 073711.
72. Gojny F. H. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites / F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler[et al.] // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47, No. 6. — P. 2036–2045.
73. Ma P. C. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites / P. C. Ma, J.-K. Kim, B. Z. Tang // *Composites Science and Technology*. — 2007. — Vol. 67, No. 14. — P. 2965–2972.
74. Vaisman L. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes / L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2006. — Vol. 128-130. — P. 37–46.
75. Huang Y. Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels / Y. Huang, Y. Zheng, W. Song[et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2011. — Vol. 42, No. 10. — P. 1398–1405.
76. Peng Cheng Ma Effect of cnt decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of cnt-polymer composites / Peng Cheng Ma, B. Z. Tang, J.-K. Kim // *Carbon*. — 2008. — Vol. 46, No. 11. — P. 1497–1505.
77. Müller M. T. A successful approach to disperse mwcnts in polyethylene by melt mixing using polyethylene glycol as additive / M. T. Müller, B. Krause, P. Pötschke // *Polymer*. — 2012. — Vol. 53, No. 15. — P. 3079–3083.
78. Xin F. Decoration of carbon nanotubes with silver nanoparticles for advanced cnt/polymer nanocomposites / F. Xin, L. Li // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2011. — Vol. 42, No. 8. — P. 961–967.
79. Cheng H. K. F. Improvement in properties of multiwalled carbon nanotube/polypropylene nanocomposites through homogeneous dispersion with the aid of surfactants / H. K. F. Cheng, Y. Pan, N. G. Sahoo[et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2012. — Vol. 124, No. 2. — P. 1117–1127.

80. Vilčáková J. Effect of surfactants and manufacturing methods on the electrical and thermal conductivity of carbon nanotube/silicone composites / J. Vilčáková, R. Moučka, P. Svoboda[et al.] // *Molecules*. — 2012. — Vol. 17, No. 12. — P. 13157–13174.
81. Liu L. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites / L. Liu, J. C. Grunlan // *Advanced Functional Materials*. — 2007. — Vol. 17, No. 14. — P. 2343–2348.
82. Sumfleth J. Titania-doped multi-walled carbon nanotubes epoxy composites: enhanced dispersion and synergistic effects in multiphase nanocomposites / J. Sumfleth, L. A. S. de Almeida Prado, M. Sriyai, K. Schulte // *Polymer*. — 2008. — Vol. 49, No. 23. — P. 5105–5112.
83. Kang I. Preparation and properties of ethylene propylene diene rubber/multi walled carbon nanotube composites for strain sensitive materials / I. Kang, M. A. Khaleque, Y. Yoo[et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2011. — Vol. 42, No. 6. — P. 623–630.
84. Kilbride B. E. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films / B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse[et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2002. — Vol. 92, No. 7. — P. 4024.
85. Yasin S. Scaling in electrical conductivity measurements and rheological measurements of monarch 700 dispersions stabilized by polymers / S. Yasin, P. F. Luckham, T. Iqbal, M. Zafar // *Journal of Dispersion Science and Technology*. — 2013. — Vol. 34, No. 2. — P. 268–272.
86. Khan S. U. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites / S. U. Khan, J. R. Pothnis, J.-K. Kim // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2013. — Vol. 49. — P. 26–34.
87. McQueen D. H. Multiple threshold percolation in polymer/filler composites / D. H. McQueen, K.-M. Jäger, M. Pelíková // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2004. — Vol. 37, No. 15. — P. 2160–2169.
88. Logakis E. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites / E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos[et al.] // *Polymer*. — 2009. — Vol. 50, No. 21. — P. 5103–5111.
89. Johner N. Apparent nonuniversality in finite segregated tunneling-percolation models / N. Johner, C. Grimaldi, P. Ryser // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2007. — Vol. 374, No. 2. — P. 646–654.

90. Droval G. Conductive polymer composites with double percolated architecture of carbon nanoparticles and ceramic microparticles for high heat dissipation and sharp ptc switching / G. Droval, J. F. Feller, P. Salagnac, P. Glouannec // *Smart Materials and Structures*. — 2008. — Vol. 17, No. 2. — P. 025011.
91. Maiti S. Low percolation threshold in melt-blended pc/mwcnt nanocomposites in the presence of styrene acrylonitrile (san) copolymer: preparation and characterizations / S. Maiti, S. Suin, N. K. Shrivastava, B. B. Khatua // *Synthetic Metals*. — 2013. — Vol. 165. — P. 40–50.
92. Deepa K. S. Influence of matrix conductivity and coulomb blockade effect on the percolation threshold of insulator–conductor composites / K. S. Deepa, M. S. Gopika, J. James // *Composites Science and Technology*. — 2013. — Vol. 78. — P. 18–23.
93. Wang L. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold / L. Wang, Z.-M. Dang // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, No. 4. — P. 042903.
94. Chang J. The production of carbon nanotube/epoxy composites with a very high dielectric constant and low dielectric loss by microwave curing / J. Chang, G. Liang, A. Gu[et al.] // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, No. 2. — P. 689–698.
95. Pötschke P. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites / P. Pötschke, S. M. Dudkin, I. Alig // *Polymer*. — 2003. — Vol. 44, No. 17. — P. 5023–5030.
96. Li Y.-J. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold / Y.-J. Li, M. Xu, J.-Q. Feng, Z.-M. Dang // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89, No. 7. — P. 072902.
97. Wang D. Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold / D. Wang, X. Zhang, J.-W. Zha[et al.] // *Polymer*. — 2013. — Vol. 54, No. 7. — P. 1916–1922.
98. Logakis E. Structure–property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites / E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis[et al.] // *Composites Science and Technology*. — 2010. — Vol. 70, No. 2. — P. 328–335.
99. Chen Q. Percolative conductor/polymer composite films with significant dielectric properties / Q. Chen, P. Du, L. Jin[et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91, No. 2. — P. 022912.

100. Vigolo B. An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes / B. Vigolo // *Science*. — 2005. — Vol. 309, No. 5736. — P. 920–923.
101. Zhang X. The origin of the electric and dielectric behavior of expanded graphite–carbon nanotube/cyanate ester composites with very high dielectric constant and low dielectric loss / X. Zhang, G. Liang, J. Chang[et al.] // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, No. 14. — P. 4995–5007.
102. Alig I. Ac conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: percolation picture / I. Alig, S. M. Dudkin, W. Jenninger, M. Marzantowicz // *Polymer*. — 2006. — Vol. 47, No. 5. — P. 1722–1731.
103. Zhang Q. Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique / Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen[et al.] // *Carbon*. — 2006. — Vol. 44, No. 4. — P. 778–785.
104. McClory C. Electrical and rheological percolation of pmma/mwcnt nanocomposites as a function of cnt geometry and functionality / C. McClory, T. McNally, M. Baxendale[et al.] // *European Polymer Journal*. — 2010. — Vol. 46, No. 5. — P. 854–868.
105. Kwon S. Y. A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena / S. Y. Kwon, I. M. Kwon, Y.-G. Kim[et al.] // *Carbon*. — 2013. — Vol. 55. — P. 285–290.
106. Moisala A. Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites / A. Moisala, Q. Li, I. Kinloch, A. Windle // *Composites Science and Technology*. — 2006. — Vol. 66, No. 10. — P. 1285–1288.
107. Ye.P. Mamunya Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders / Ye.P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E.V. Lebedev // *European Polymer Journal*. — 2002. — Vol. 38. — P. 1887–1897.
108. Lazarenko A. Mechanism of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites / A. Lazarenko, L. Vovchenko, Y. Prylutsky[et al.] // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2009. — Vol. 40, No. 4. — P. 268–272.
109. Kara S. Electrical and optical percolations of polystyrene latex–multiwalled carbon nanotube composites / S. Kara, E. Arda, F. Dolastir, Ö. Pekcan // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2010. — Vol. 344, No. 2. — P. 395–401.

110. García-Gutiérrez M. C. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites / M. C. García-Gutiérrez, A. Nogales Ruiz, J. J. Hernández[et al.] // 2007.
111. Kirschen D. Understanding solids / D. Kirschen, G. Strbac. — Wiley Online Library, 2005. — ISBN 0 470 85275 5.
112. Власов, А. И. Оптическая микроскопия / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011.
113. Новицкий П.В. Оценка погрешностей результатов измерений / Новицкий П.В., Зограф И.А. — Ленинград : Энергоатомиздат, 1991. — ISBN 5-283-04513-7.
114. Dey A. Molecular interaction and ionic conductivity of polyethylene oxide–nanocomposites / A. Dey, S. Karan, S. K. De // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2010. — Vol. 71, No. 3. — P. 329–335.
115. M.L. Homer Temperature effects on polymer-carbon composite sensors: evaluating the role of polymer molecular weight and carbon loading / M.L. Homer, J.R. Lim, K. Manatt[et al.] // .
116. So H. H. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites / H. H. So, J. W. Cho, N. G. Sahoo // European Polymer Journal. — 2007. — Vol. 43, No. 9. — P. 3750–3756.
117. Lin B. Melt mixing of polycarbonate with multi-walled carbon nanotubes in miniature mixers / B. Lin, U. Sundararaj, P. Pötschke // Macromolecular Materials and Engineering. — 2006. — Vol. 291, No. 3. — P. 227–238.
118. Buffa F. Effect of nanotube functionalization on the properties of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites / F. Buffa, G. A. Abraham, B. P. Grady, D. Resasco // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. — 2007. — Vol. 45, No. 4. — P. 490–501.
119. Krause B. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites / B. Krause, P. Pötschke, L. Häußler // Composites Science and Technology. — 2009. — Vol. 69, No. 10. — P. 1505–1515.
120. Shao W. Z. Conductivity critical exponents lower than the universal value in continuum percolation systems / W. Z. Shao, N. Xie, L. Zhen, L. C. Feng // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2008. — Vol. 20, No. 39. — P. 395235.

121. A.K. Jonscher The “universal” dielectric response / A.K. Jonscher // *Nature*. — 1977. — Vol. 297. — P. 673–679.
122. Yuval Gefen Anomalous diffusion on percolating clusters / Yuval Gefen, Amnon Aharony, Shlomo Alexander // *PHYSICAL REVIEW LETTERS*. — 1983. — Vol. 50, No. 1. — P. 77–80.
123. Clerc J. P. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models / J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier, J. M. Luck // *Advances in Physics*. — 1990. — Vol. 39, No. 3. — P. 191–309.
124. Wu J. Scaling behavior of the complex conductivity of graphite-boron nitride percolation systems / J. Wu, D. S. McLachlan // *Physical Review B*. — 1998. — Vol. 58, No. 22. — P. 14880.
125. F. Kremer Broadband dielectric spectroscopy / F. Kremer, A. Schonhals. — Springer, 2003.
126. Fragiadakis D. Modified chain dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites / D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2006. — Vol. 352, No. 42-49. — P. 4969–4972.
127. Fu Y. Dielectric and conductivity relaxation in poly(propylene glycol)–lithium triflate complexes / Y. Fu, K. Pathmanathan, J. R. Stevens // *The Journal of Chemical Physics*. — 1991. — Vol. 94, No. 9. — P. 6323.
128. Fernández-Sánchez C. Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development / C. Fernández-Sánchez, C. J. McNeil, K. Rawson // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. — 2005. — Vol. 24, No. 1. — P. 37–48.
129. Barsoukov E. Impedance spectroscopy theory, experiment, and / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2005. — ISBN 0-471-64749-7.
130. Yuan X.-Z. R. Electrochemical impedance spectroscopy in pem fuel cells: fundamentals and applications / X.-Z. R. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang. — Springer, 2009.
131. Jorcin J.-B. Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy / J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet // *Electrochimica Acta*. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1473–1479.
132. В. И. Шкловский Электронные свойства легированных полупроводников / В. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. — Москва : Наука, 1979.

133. Stauffer D. Scaling theory of percolation clusters / Stauffer D. — Amsterdam : North-Holland Publishing company, 1979.
134. Brouers F. Dielectric and optical properties close to the percolation threshold. ii / F. Brouers, J. P. Clerc, G. Giraud[et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, No. 2. — P. 666–673.
135. Coleman J. N. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites / J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko // *Carbon.* — 2006. — Vol. 44, No. 9. — P. 1624–1652.
136. Kono A. Positive-temperature-coefficient effect of electrical resistivity below melting point of poly(vinylidene fluoride) (pvdf) in ni particle-dispersed pvdf composites / A. Kono, K. Shimizu, H. Nakano[et al.] // *Polymer.* — 2012. — Vol. 53, No. 8. — P. 1760–1764.
137. Li Q. Temperature dependence of the electrical properties of the carbon nanotube/polymer composites / Q. Li // *eXPRESS Polymer Letters.* — 2009. — Vol. 3, No. 12. — P. 769–777.
138. Li C. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review / C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology.* — 2008. — Vol. 68, No. 6. — P. 1227–1249.
139. Shang S. Polymethylmethacrylate-carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor / S. Shang, L. Li, X. Yang, Y. Wei // *Composites Science and Technology.* — 2009. — Vol. 69, No. 7-8. — P. 1156–1159.
140. Yi W. Investigation of carbon black/silicone elastomer/dimethylsilicone oil composites for flexible strain sensors / W. Yi, Y. Wang, G. Wang, X. Tao // *Polymer Testing.* — 2012. — Vol. 31, No. 5. — P. 677–684.
141. Alig I. Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: in-line experiments / I. Alig, D. Lellinger, M. Engel[et al.] // *Polymer.* — 2008. — Vol. 49, No. 7. — P. 1902–1909.
142. Aguilar J. O. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films / J. O. Aguilar // *eXPRESS Polymer Letters.* — 2010. — Vol. 4, No. 5. — P. 292–299.
143. Gao L. Highly conductive polymer composites based on controlled agglomeration of carbon nanotubes / L. Gao, T.-W. Chou, E. T. Thostenson[et al.] // *Carbon.* — 2010. — Vol. 48, No. 9. — P. 2649–2651.

144. Jung-Ho Ahn Electrochemical properties of carbon nanotube-dispersed peolix electrolytes / Jung-Ho Ahn, Yong-Jin Kim, G. X. Wang // METALS AND MATERIALS International. — 2006. — Vol. 12, No. 1. — P. 69–73.
145. Celzard A. Electrical conductivity of carbonaceous powders / A. Celzard, J. F. Marêché, F. Payot, G. Furdin // Carbon. — 2002. — Vol. 40, No. 15. — P. 2801–2815.
146. Stroud D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material / D. Stroud // Physical Review B. — 1975. — Vol. 12, No. 8. — P. 3368.
147. Rafael Vargas-Bernal Analysis of dc electrical conductivity models of carbon nanotube-polymer composites with potential application to nanometric electronic devices / Rafael Vargas-Bernal, Gabriel Herrera-Pérez, Ma. Elena Calixto-Olalde, Margarita Tecpoyotl-Torres // Journal of Electrical and Computer Engineering. — 2013. — P. 14.